

ポリブチレンテレフタレートの等温結晶化過程の動的粘弾性挙動[†]

木 下 渉* 柏 原 久 彦*
浦 山 健 治** 瀧 川 敏 算**

Dynamic Viscoelasticity of Poly(butylene terephthalate) during Isothermal Crystallization

by

Wataru KINOSHITA*, Hisahiko KASHIHARA*, Kenji URAYAMA** and Toshikazu TAKIGAWA**

The dynamic viscoelastic behavior during isothermal crystallization of poly(butylene terephthalate) (PBT) has been investigated as a function of crystallization temperature (T_c). The enthalpy of crystal formation during the isothermal crystallization is also examined by differential scanning calorimetry (DSC). The equilibrium degree of crystallization in the long time limit is about 30%, almost independently of T_c . Correspondingly, the viscoelastic parameters at the equilibrium of crystallization are also independent of T_c . The crystallization rate decreases with increasing T_c , and the T_c dependence is well approximated by the Arrhenius type equation. The effect of crystallization on the viscoelasticity is considerably small in the initial stage of crystallization whereas it becomes pronounced in the later stage.

Key words: Poly(butylene terephthalate), Crystallization, Viscoelasticity

1 緒 言

結晶性高分子材料は工業的に様々な用途で幅広く用いられている。結晶性高分子材料の成形加工は、結晶の融点 (T_m) 以上の温度の熔融状態で金型に流し入れ、所定の温度 (T_c) で冷却し固化させる工程によって行なわれる。この工程は、結晶性高分子を熔融状態から T_c へ温度ジャンプし、 T_c で等温結晶化させることに相当する。等温結晶化過程では、系の力学的性質は液体的な性質から固体的な性質に劇的に変化し、この過程は成形加工プロセスおよび最終製品の性質に大きな影響を与える。結晶化過程の力学的性質の時間変化は T_c に強く依存し、生成する結晶の量およびモルフォロジー変化と密接に相関している。我々はこれまでに、ポリブテン-1¹⁾ およびナイロン 6²⁾ の等温結晶化過程における粘弾性変化を調べ、結晶生成量の時間変化との相関について調べてきた。ポリブテン-1 とナイロン 6 は、結晶化前すなわち熔融状態の粘弾性的性質が大きく異なっており、前者では 1Hz 程度の周波数では貯蔵せん断弾性率 (G') が損失せん断弾性率 (G'') よりも大きく弾性的であり、後者では $G'' \gg G'$ で粘性的性質が支配的であった。結晶化前の粘弾性的性質の大きな差異にかかわらず、結晶化が力学的性質に及ぼす影響は結晶相が孤立して分散している初期では小さく、結晶相が連続相を形成する後期では大きくなる、という共通の特徴が観察された。

本研究で対象とするポリブチレンテレフタレート (PBT) は過去の研究^{3)~5)}により、他の結晶性高分子に比べると、生成する球晶のサイズが小さく結晶化速度が早い、および最終的な結晶化度が低いという特徴が明らかにさ

れている。結晶性高分子の粘弾性挙動には結晶の生成量だけでなく、結晶化に伴って変化する非晶と結晶から成る系のモルフォロジーが大きな影響を与える。球晶サイズ、結晶化速度、最終的な結晶化度などが異なる系の結果を比較することは、結晶性高分子材料の結晶化と力学的性質の相関の全容を理解するために重要である。本研究は、PBT の等温結晶化に伴う動的粘弾性の変化を調べ、結晶生成量との相関について検討した。

2 実 験

試料として、ポリプラスチック(株)社より提供された PBT (メルトインデックス: 7g/10min) を用いた。各測定を行う前に、試料中の水分を除去するために真空乾燥処理 (140°C, 3 時間) を行った。

動的粘弾性測定には、ARES (レオメトリックス) を使用した。測定には平行円板治具 (直径 7.9mm) を用い、試料厚さは約 1mm であった。測定開始前に、結晶融点 (約 226°C) より高い 250°C で 5 分間保持し、試料の熱および結晶の履歴を消去した。その後、約 5 分かけて結晶化温度 (T_c) まで冷却し、その温度で $\pm 0.8^\circ\text{C}$ の精度で保持し結晶化を進行させた。冷却の際に温度が T_c 以下に下がらないように留意した。試料の酸化分解を防ぐため、測定は窒素雰囲気下で行なった。 T_c として、194, 197, 201, 205, 208 および 211°C の 6 種類の温度を用いた。動的粘弾性測定に用いたひずみ振幅は 0.03 であり、角周波数は 10s^{-1} であった。

示差走査熱量測定 (DSC) 測定には、DSC6200 (セイコーインスツルメンツ) を用いた。試料量はおよそ 30mg であった。試料を 250°C で 5 分間保持した後、 T_c まで冷却

[†] 原稿受理 平成 20 年 4 月 8 日 Received Apr. 8, 2008 ©2008 The Society of Materials Science, Japan

* 京都大学大学院工学研究科 〒615-8510 京都市西京区京都大学桂, Dept. Mater. Chem., Kyoto Univ., Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8510

** 正 会 員 京都大学大学院工学研究科 〒615-8510 京都市西京区京都大学桂, Dept. Mater. Chem., Kyoto Univ., Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8510

し±0.1°Cの精度で温度を保持し等温結晶化を行い、結晶生成に伴う発熱量の経時変化を測定した。冷却過程は粘弾性測定と可能な限り同じになるように留意した。また、結晶化が平衡に達した後、 T_c から250°Cまで1°C/minで再昇温し、生成した結晶の融解エンタルピー ΔH_m も測定した。

3 結果および考察

Fig. 1に T_c が201, 205, 211°Cでの動的粘弾性の時間変化を示す。図中の時間 t_{obs} は溶融状態の250°Cで測定を開始してから経過時間であり、 $t_{obs} = 300s$ で T_c への冷却を開始し、図中の破線で囲まれた領域は250°Cから T_c に到達するのに要した時間である。溶融状態では損失せん断弾性率(G'')が貯蔵せん断弾性率(G')より大きく液体的な挙動を示しているが、等温結晶化に伴い G' が G'' より大きくなり固体的な挙動に変化していくことがわかる。結晶化が平衡に達する時間は T_c が高いほど長くなるが、 G' および G'' の平衡値は T_c によらずほとんど同じである。また、系が粘弾性的($G' = G'' = G_c$)になる時間は T_c が高いほど長くなるが、 G_c の値は T_c によらずほぼ一定($G_c \approx 3 \times 10^4 Pa$)である。他の T_c の結果についても同様の傾向がみられた。これらのことから、平衡時の結晶化度は調べた T_c の範囲では T_c にほとんど依存しておらず、主として結晶化のタイムスケールのみが T_c によって変化していることが予想される。この点については、後述の熱的挙動とあわせて議論する。また、融点からの差が最も小さい $T_c = 211°C$ においても($\Delta T = T_m - T_c \approx 15°C$)、 T_c に到達した時点ですでに G' と G'' が増加しておりある程度の結晶化の進行が認められる。ポリブテン-1¹⁾やナイロン6²⁾では同程度あるいはさらに大きい ΔT での結晶化で、動的粘弾性に変化がみられない(すなわち $G' = G''(T > T_m)$; $G'' = G''(T > T_m)$)結晶化の誘導期が明確にみられた。PBTでは結晶化速度が非常に早いために、このような誘導期が観察されなかったと考えられる。

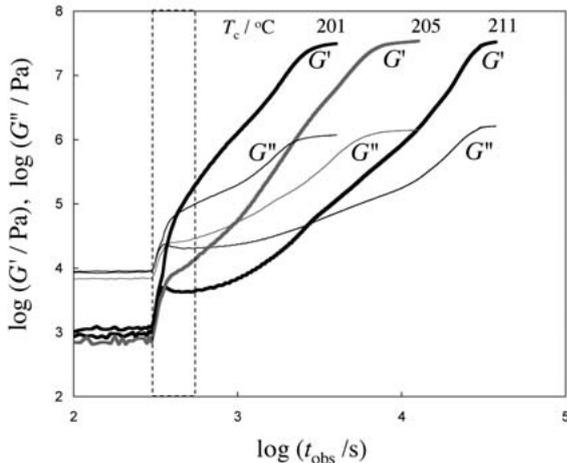


Fig. 1 Storage shear modulus (G') and loss shear modulus (G'') during the isothermal crystallization at different crystallization temperatures (T_c). The area indicated by broken lines corresponds to the time region where the temperature changes from 250°C to T_c .

Fig. 2に各 T_c での等温結晶化過程のDSC曲線を示す。Fig. 1と同様に、 t_{obs} は溶融状態から測定を開始してから経過時間であり、図中の破線で囲まれた領域は250°Cから T_c に到達するのに要した時間である。どの T_c においても到達した時点ですでに結晶化による発熱が観察されており、結晶化の誘導期はみられない。また、 T_c が高くなるにつれ、結晶化による発熱がみられる時間領域が長くなる、すなわち結晶化が平衡に達する時間が長くなることがわかる。

Fig. 2の測定終了後、すなわち結晶化が平衡に達した後の再昇温で得られた融解エンタルピーをTable 1に示す。また、PBT結晶の平衡融解熱($\Delta H_m^0 = 145.5 J/g$)⁶⁾を用いて算出した結晶化度($\chi_c = \Delta H_m / \Delta H_m^0$)も示す。得られた χ_c の値は T_c の増加によってわずかに増加する傾向がみられるものの、その変化は小さく0.25~0.35の範囲にある。この結果は、平衡時の粘弾性関数が T_c にほとんど依存しない結果(Fig. 1)と矛盾しない。また、本研究で得られた χ_c 値は、他の文献値(急冷試料： $\chi_c = 0.28$; $T_c = 215°C$ での等温結晶化試料： $\chi_c = 0.39$)³⁾とほぼ同程度である。

弾性率変化と結晶生成量の相関を調べるために、複素弾性率 $G^* (= G' + iG'')$ および結晶生成エンタルピー ΔH_c から結晶化前は0で結晶化が平衡に達した時に1となる結晶変換率 x_G および x_H を定義した。

$$x_G(t) = \frac{|G^*(t)| - |G_0^*|}{|G_f^*| - |G_0^*|} \quad (1)$$

ここで G_0^* および G_f^* はそれぞれ溶融状態および結晶化が平衡に達した状態の G^* である。

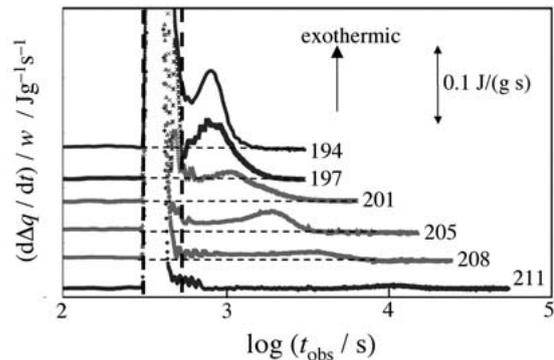


Fig. 2 DSC curves during the isothermal crystallization at different crystallization temperatures (T_c). The area indicated by broken lines corresponds to the time region where the temperature varies from 250°C to T_c .

Table 1 Enthalpy of fusion and degree of crystallinity

$T_c / °C$	$\Delta H_m / J g^{-1}$	χ_c
194	37.5	0.258
197	37.5	0.258
201	37.6	0.259
205	47.7	0.328
208	51.5	0.354
211	44.2	0.304

$$x_H(t) = \frac{-\Delta H_c(t)}{\Delta H_m} \quad (2)$$

$\Delta H_c(t)$ は時刻 t までの結晶生成エンタルピーである. 式 (2) の分母は $\Delta H_c(t)$ の平衡値 $\Delta H_c(\infty)$ であるべきだが, PBT の結晶化速度が非常に早く等温結晶化を開始させる前に結晶化がある程度進行してしまうために $\Delta H_c(\infty)$ を直接評価することは困難である. このため, 等温結晶化が平衡に達した後に求めた結晶融解エンタルピー ΔH_m は $\Delta H_c(\infty)$ と等しいと仮定し, 式 (2) の分母として用いた. $\Delta H_c(t)$ は以下のように表すことができる.

$$\begin{aligned} \Delta H_c(t) &= -\frac{1}{w} \int_0^t \left(\frac{d\Delta q}{ds} - c(s) \right) ds + \Delta H_c(t < 0) \\ &= \frac{1}{w} \int_0^\infty \left(\frac{d\Delta q}{ds} - c(s) \right) ds - \Delta H_m \end{aligned} \quad (3)$$

ここで w , Δq , c , $\Delta H_c(t < 0)$ は, 試料の重量, 熱量差, DSC 曲線のベースラインおよび非等温過程 (温度ジャンプ時) の結晶生成エンタルピーである. 式 (3) の第一項は Fig. 2 の等温結晶化開始後の DSC 曲線とベースラインの差を積分することにより求めた.

Fig. 3 および Fig. 4 に各 T_c における x_G および x_H の時間依存性を示す. 横軸の t は熔融状態から T_c への温度変化を開始した時刻を 0 とした時間である. T_c に到達する

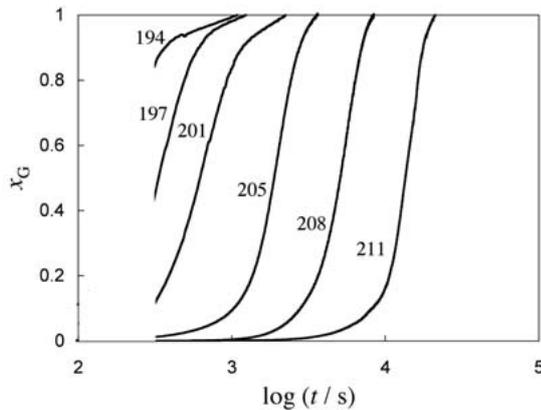


Fig. 3 Time dependence of x_G . Numerals in the figure indicate T_c .

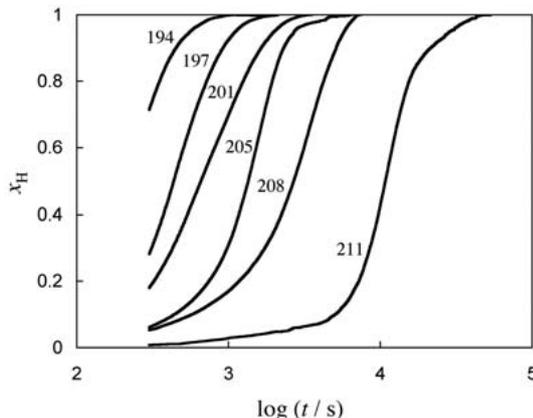


Fig. 4 Time dependence of x_H . Numerals in the figure indicate T_c .

のに 300 秒程度は要したため, 等温結晶化に相当する $t > 300$ s の領域のデータを示した. T_c が高くなるにつれて結晶化が遅くなり, x_H および x_G 曲線は長時間側にシフトしている. また, どの T_c においても x_H と x_G 曲線を比較すると, x_H の方が x_G よりも短時間側で増加していく傾向がみられた. $T_c = 211^\circ\text{C}$ では結晶化後期において x_H の方が x_G よりも遅れて増加するようにみえるが, これは同温度の等温結晶化が非常に遅く, 単位時間あたりの結晶化の発熱量が極めて小さくなる結晶化後期では式 (3) の積分値に大きな誤差が含まれるためと考えられる. $T_c = 211^\circ\text{C}$ を除く他の T_c の結果と定性的に同様な傾向は, ポリブテン-1 およびナイロン 6 の等温結晶化の場合にも観察されている. この結果は, (1) 結晶量が少ない初期段階では, 各球晶が系中に孤立して散在しており, 弾性率は結晶量の増加にほとんど影響をうけないこと, および (2) 結晶化が進行し成長した球晶が連続相を形成するようになると, 系の弾性率は結晶量の増加に伴って大きく増加していくこと, を示唆している.

Fig. 5 に x_H と x_G が 0.5 に達した時刻 $t_{1/2}$ の対数を T_c (絶対温度) の逆数に対してプロットした. 各 T_c において x_H よりも x_G に関する $t_{1/2}$ の方が大きく, 前述したような x_H が x_G よりも早く増加していく傾向が確認できる. T_c の範囲が狭いため明確ではないが, 調べた T_c の範囲では $\log(t_{1/2})$ の T^{-1} 依存性は直線で記述でき, x_H および x_G から求めたどちらの $t_{1/2}$ についても傾きは同程度である. $t_{1/2}$ はアレニウス型の温度依存性を示すと考えられ, 傾きより結晶化速度の温度依存性の指標となる活性化エネルギーは x_H および x_G から求めた $t_{1/2}$ について, それぞれ 3.9×10^5 および $4.1 \times 10^5 \text{ J/mol}$ と見積られる. この活性化エネルギーの値は, ポリブテン-1 について同様の手法によって求められた値 ($2.6 \times 10^5 \text{ J/mol}$) と同程度である.

4 結 言

ポリブチレンテレフタレート (PBT) の等温結晶化過程の動的粘弾性挙動の変化および結晶化量の増加の相関について調べた. 調べた結晶化温度 (T_c) の範囲内では, 平衡時の結晶化度は T_c によって大きく変化せず, 平衡時の粘弾性関数も T_c にほとんど影響をうけなかった. 結晶化速度は T_c が高くなるにつれて低下したが, ポリブテン-1

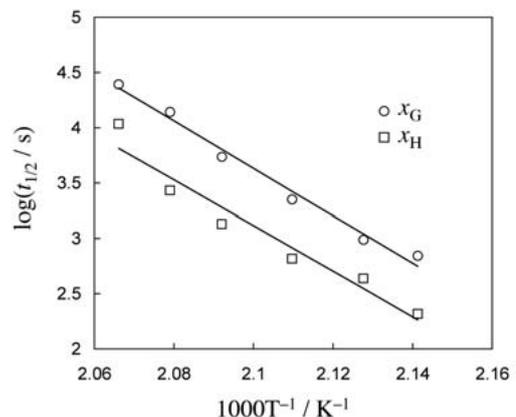


Fig. 5 Arrhenius plots of $t_{1/2}$ obtained from x_G and x_H .

やナイロン6の等温結晶化と異なり、 T_c が相当高い場合でも結晶化の誘導期は観察されずPBTの結晶化速度が他の結晶性高分子材料と比べて相当早いことが示唆された。弾性率の変化と結晶化量から定義される各結晶変換率の時間依存性を比較し、結晶化の初期では球晶生成の弾性率への影響は小さいこと、および後期では球晶生成および成長が弾性率に強く影響を与えることがわかった。調べた T_c の範囲内では結晶化速度はアレニウス型の温度依存性を示し、活性化エネルギーは約 $4 \times 10^5 \text{J/mol}$ と求められた。

PBT試料を御提供頂いたポリプラスチック㈱に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) H. Kashihara, M. Takahashi, T. Takigawa and T. Masuda, "Effect of crystallization on dynamic viscoelasticity for polybutene-1", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.46, No.2, pp.187-190 (1997).
- 2) H. Kashihara, M. Takahashi, K. Urayama and T. Takigawa, "Dynamic viscoelasticity for Nylon6 during isothermal crystallization", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.54, No.1, pp.56-59 (2005).
- 3) M. Gilbert and F. J. Hybart, "Effect of chemical structure on crystallization rates and melting of polymers : 2. Aliphatic polyesters", *Polymer*, Vol.15, No.7, pp.408-412 (1974).
- 4) J. Liu and P. H. Geil, "Electron diffraction and computer modeling studies of the crystal structure of poly(butylene terephthalate) alpha-form single crystals", *Journal of Macromolecular Science-Physics*, Vol.B36, No.2, pp.263-280 (1997).
- 5) T. Yoshioka, T. Fujimura, N. Manabe, Y. Yokota and M. Tsuji, "Morphological study on three kinds of two-dimensional spherulites of poly(butylene terephthalate) (PBT)", *Polymer*, Vol.48, No.19, pp.5780-5787 (2007).
- 6) B. Wunderlich, "Thermal Analysis of Polymeric Materials" (2005) Springer.