

ポリブチレンテレフタレート の多重融解挙動と結晶化機構の解釈

京大院人・環¹ 立命館大理工² ○小西隆士¹・阪辻和希¹・深尾浩次²・宮本嘉久¹

【緒言】 高分子結晶化についてこれまで多くの実験がなされ、多くの場合直接結晶核が生成し、成長するモデル[1]で説明されてきた。しかし、Keller らにより一旦中間構造を経た後に結晶化が進行するモデル[2]が提案され、検証されている。我々もこれまで、中間相を経由して結晶化が進行する可能性について実験結果から指摘し、結晶化モデルを提案してきた。また、高分子結晶を昇温させると熱測定等で多重融解挙動が観測される。しかし、これらの融解挙動の起源についてはあまりよく理解されていない。そこで、本発表ではポリブチレンテレフタレート (PBT) のガラスおよびメルト結晶化試料の昇温過程について、広角/小角 X 線散乱 (WAXD / SAXS) 法・示差走査型熱量 (DSC) 測定法等により調べることで多重融解挙動について明らかにするとともに、その原因となる高分子結晶化機構について考察する。

【実験】 本実験では PBT (Aldrich 社製、分子量 $M_v = 38,000$) を用いた。ガラス結晶化では、280 °C で 5 分間融解させた PBT を 0 °C に急冷し、その後室温で保存し、所定の温度 $T_a (=30 \sim 220 \text{ °C})$ でアニールを行った。メルト結晶化では、280 °C で融解した PBT を結晶化温度 $T_c (=180 \sim 210 \text{ °C})$ に急冷し、等温結晶化させた。また、ガラス及びメルトから得た結晶の 280 °C までの昇温過程について、DSC 測定 (Shimadzu DSC-60)、SAXS 測定、WAXD 測定を行った。WAXD/SAXS 測定では SPring-8 の BL40B2 (波長: 0.9 \AA^{-1} , カメラ距離: 約 100mm (WAXD) / 約 2000mm (SAXS)) を用いた。

【結果・考察】 DSC 測定の結果より、メルト結晶化により得られた結晶の融解挙動は $T_c = 180 \sim 210 \text{ °C}$ においては 3 つの融解ピーク ($T_{m1} < T_{m2} < T_{m3}$) が確認できた。しかし、ガラス結晶化では T_{m2} ピークは観測されなかった。SAXS 測定の結果から、ガラス結晶化の結晶サイズと T_m の関係から、330 °C 付近に平衡転移温度が確認できた。 $T_c = 188 \text{ °C}$ で等温結晶化させた試料についての昇温過程でのラメラ厚の温度依存性を調べると、DSC 測定で観測された T_{m2} まではあまり変化せず、 T_{m2} から大きく変化し、平衡融点の 270 °C に向けて発散することが観測された (Figure 1)。さらに、様々な T_c で得られたメルト結晶化のそれぞれの T_{m2} における結晶ラメラサイズ、 ℓ_c と T_{m2} の関係から、平衡融点は 270 °C となることがわかる (Figure 1)。これらの結果より等温結晶化により形成されるラメラ厚には 2 つの分布が存在することが示唆される。本発表ではこの 2 つの分布の原因について、結晶化モデルより考察する予定である。

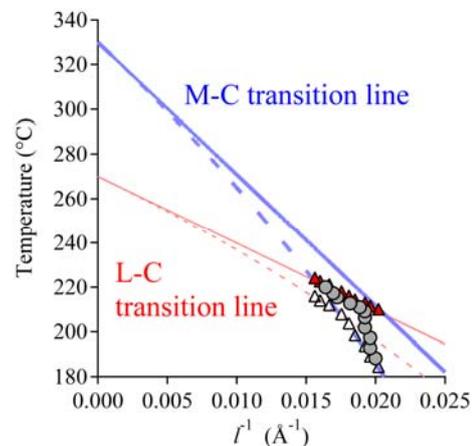


Figure 1. Relation between the inversed lamellar thickness and temperature during heating. The closed circles indicate the T -dependence of ℓ^{-1} of PBT crystallized at 188.2 °C. The open and closed triangles indicate the relations between ℓ_c and T_c and between ℓ_c and T_{m2} (onset) for the PBT isothermally crystallized at T_c , respectively

【謝辞】 本研究の一部は科学研究補助金 (若手研究(B)) (21740311) により実施された。

[1] Hoffman, J. D. et al. The rate of crystallization of linear polymers with chain folding. In *Treatise on Solid State Chemistry*; Hannay, N. B., Ed.; Plenum: New York, 1976; Vol. 3, Chapter 7, pp 497-614.

[2] Keller, A. et al. *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 2579–2604.