

ポリブチレンテレフタレートを用いた結晶化機構の探索

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】 結晶性高分子を熔融状態から結晶化させると、厚さ数十 nm 程度の結晶ラメラを形成する。ラメラ厚 l と融点 T_m の関係は Gibbs-Thomson の式, $T_m = T_m^0 - 2\sigma_e T_m^0 \Delta H_m^{-1} l^{-1}$ (T_m^0 : 平衡融点, σ_e : 折りたたみ面の表面エネルギー, ΔH_m : 融解熱), で表すことができる。また、ある結晶温度で結晶化したときのラメラ厚は経験的に $l_c = C_1(T_c^0 - T_c)^{-1} + \delta l$ (C_1 : 定数, δl : 余剰厚さ, T_c^0 : 無限厚さのラメラが形成されるときの結晶化温度), で与えられることが知られている。高分子の結晶成長過程はこれまで Lauritzen と Hoffmann らにより提案されている二次核生成・成長を基にした結晶化モデルで取り扱われており、そのモデルでは T_c^0 と T_m^0 は等しく、 δl は速度論的に決定される。ところが、いくつかの実験結果では T_m^0 よりも T_c^0 のほうが高い温度として見積もられる。そこで、本研究ではポリブチレンテレフタレート (PBT) を用いたメルト結晶化過程および融解過程について広角/小角 X 線散乱 (WAXD/SAXS) 法・DSC 測定法により、その結晶化機構を明らかにすることを目的とする。また、等温結晶化した高分子結晶について、示差走査型熱量 (DSC) 測定により昇温過程を測定すると、結晶転移を伴わない、複数の融解ピークや吸熱ピークが観測される。これらは多重ピークとして知られており、その起源について良く解っていない。本研究を通して、これらの起源も明らかにする。

【実験】 本実験では PBT (Aldrich 社製、分子量 $M_v = 38,000$) を用いた。平衡融点より高い 280 °C で融解させた後、様々な結晶化温度 $T_c = 140 - 230$ °C で等温結晶化させた PBT の昇温過程 (10 K/min) について DSC 測定 (Shimadzu DSC-60) 及び WAXD/SAXS 測定を行った。WAXD/SAXS 測定は SPring-8 の BL40B2 (波長 : 0.9 Å⁻¹, カメラ距離 : 約 100mm (WAXD) / 約 2000mm (SAXS)) を利用した。

【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 $T_c = 180 \sim 210$ °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。メルト結晶化の結晶ラメラサイズと T_m の関係から、平衡融点は 270 °C であった。Figure 1a に $T_c = 147$ °C で等温結晶化させた PBT の昇温過程の DSC 曲線を示す。150 °C 付近から吸熱ピークが、188 °C 付近から発熱過程が始まり ($T_{exo}(\text{onset1})$)、196 °C 付近からさらに発熱過程がおこる ($T_{exo}(\text{onset2})$)。 $T_{exo}(\text{onset1})$ の起源について明らかにするために SAXS 測定から計算したラメラ厚の温度依存性を調べた。 $T_c = 147$ °C での結晶化 PBT の昇温過程におけるラメラ厚温度依存性を Figure 1b に示す。この図より 188 °C 付近からラメラ厚が厚くなっていることがわかる。本発表では、様々な T_c で結晶化させた PBT の DSC と SAXS の結果から、我々の提案するラメラシックニングを伴う高分子の結晶化モデルにより T_{exo} の起源について明らかにする。

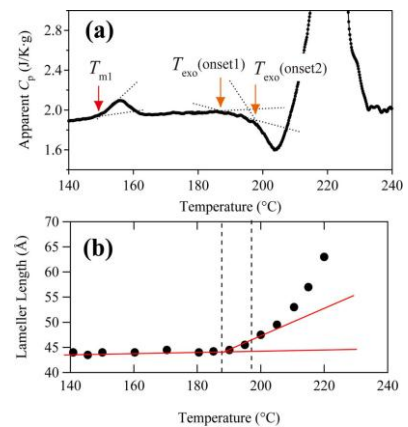


Figure 1. (a) The DSC curve and (b) the temperature dependence of the lamellar thickness for PBT isothermally crystallized at 147 °C during heating at 10 K/min.