

ポリトリメチレンテレフタレートの成長速度の解析

京大人間環境¹・立命館理工²・滋賀医大³

○田所大輔¹・小西隆士¹・深尾浩次²・宮地英紀³・吉田鉄平¹・宮本嘉久¹

【緒言】

融点と融点でのラメラ厚の関係はギブストムソンの関係式と呼ばれ、式(1)で表される。

$$T_m = T_m^\infty - \frac{2\sigma_e T_m^\infty}{\Delta h \ell} \quad (1)$$

ここで、 T_m は結晶の融点、 T_m^∞ は平衡融点、 σ_e は表面エネルギー、 Δh は融解熱、 ℓ はラメラ厚である。平衡融点 T_m^∞ とはラメラ厚が無限大のときの融点である。ポリトリメチレンテレフタレート (PTT) の平衡融点の値はいくつかの先行研究で報告があるが、237.0 °Cから 305.0 °Cまでで特定されていない現状である^[1,2]。それら先行研究での平衡融点の外挿は熱測定からなされている。

本研究では PTT のラメラ厚の融点依存性について明らかにし、それから得た平衡融点の値を用いて成長速度の温度依存性を解析する。

【実験項】

示差走査型熱量測定 (DSC)、小角 X 線散乱測定 (SAXS) 及び広角 X 線回折測定 (WAXD) (小角広角同時測定は SPring-8 の BL40B2 で行った。)、及び、光学顕微鏡観察 (OM) を行った。メルトからの等温結晶化実験を行った。OM の等温結晶化条件は 110.0 °C~206.0 °C、SAXS と WAXD の等温結晶化条件は 160.0 °C ~ 222.5 °Cである。小角広角同時測定では結晶化が完了した後昇温させ融解時の時分割測定を行った。昇温速度は 10 °C/min が主。10 °C/min~50 °C/min の昇温速度を変化させる実験も行った。

ラメラ厚 ℓ は小角 X 線散乱測定データから計算し、融点 T_m は DSC で決めた。

【結果と議論】

Fig.1 に融点と融点でのラメラ厚の逆数の関係 (ギブストムソンプロット) と結晶化温度とラメラ厚の逆数の実験結果を示す。ここで、実線は式(1)でフィッティングし、破線は次の式(2)でフィッティングを行っている。

$$\ell_c = \frac{2\sigma_e T_m^\infty}{\Delta h \Delta T} + \delta \ell \quad (2)$$

式(2)の右辺第一項は核生成時の臨界厚である。ここで、 σ_e はフォールド面の表面エネルギー、 Δh は融解熱、 T_c を結晶化温度とし、 $\Delta T = T_m^\infty - T_c$ は過冷却度である。等温結晶化でできたラメラ構造は、臨界厚に余剰厚 $\delta\ell$ 分だけ厚さが増すと一般的に理解されている。

The analysis of growth rate of poly(trimethylene terephthalate).

Daisuke Tadokoro¹, Takashi Konishi¹, Koji Fukao², Hideki Miyaji³, Teppei Yoshida¹, Yoshihisa Miyamoto¹

(¹Grad. Sch. of Human and Environmental Studies, Kyoto Univ., Yoshidanihonmatsu, Sakyo, Kyoto, 606-8501,

²Dept. of Science and Engineering, Ritsumeikan Univ., ³Shiga Univ. of Medical Science)

¹Tel: +81-75-753-6775, tadokoro.daisuke.24z@st.kyoto-u.ac.jp

ギブストムソンプロットから得られた平衡融点の値は 272.8 °Cであり、その結果は式(2)の余剰厚を考慮した結晶化線とも矛盾しなかった ($\delta\ell = 11.3 \text{ \AA}$)。

高分子結晶の成長速度の過冷却度依存性は次の関係式で理解されている。

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{U^*}{R(T_c - T_v)}\right) \exp\left(-\frac{K_g}{T_c \Delta T}\right) \quad (3)$$

ここで、 G_0 は定数項、 U^* は分子鎖の拡散のためのエネルギー障壁の高さ、 R は気体定数、 T_v はVogel-Fulcher 温度である。 $K_g = nb\sigma_s T_m^\infty / k\Delta h$ であり、 n は整数、 k はボルツマン定数、 b は成長方向の結晶格子の長さ、 σ_s は側面の表面エネルギーである。式(3)の右辺指数第一項を β とし ($\beta = \exp(-U^*/R(T_c - T_v))$)、成長速度の片対数プロットは $T_c \Delta T$ の逆数に対して直線になることがわかる。

Fig.2 は、 $U^*=1500 \text{ cal/mol}$ 、 $T_v = T_g - 30 \text{ K}$ (T_g はガラス転移温度、 $T_g=45 \text{ °C}$) という経験値を用いて、平衡融点 T_m^∞ は Fig.2 より得られた値を用いて $T_c \Delta T$ の逆数に対して片対数プロットしたものである。

【結論】

我々が得た平衡融点の値は成長速度の解析を行っている先行研究^[3]よりも高い値である。しかしその結果、式(3)の関係が良く説明された。

[1] Pyda et al., J.Polym.Sci. (1998) 36, 2499.

[2] Srimoan et al.,Euro. Polym. (2004) 40, 599.

[3] Huang et al. J.Polym.Sci (2000) 38, 934.

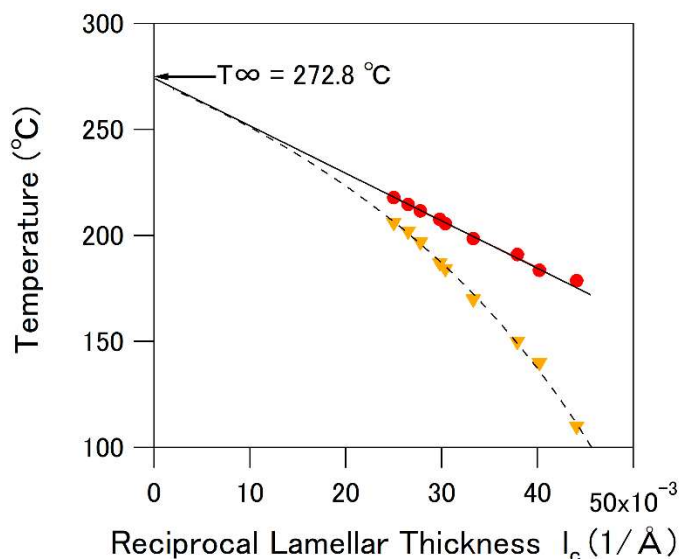


Figure 1
 ℓ_c dependences of T_c (red ●) and T_m (yellow ▼). The solid and broken curves are calculated using eqs. (1) and (2), respectively.

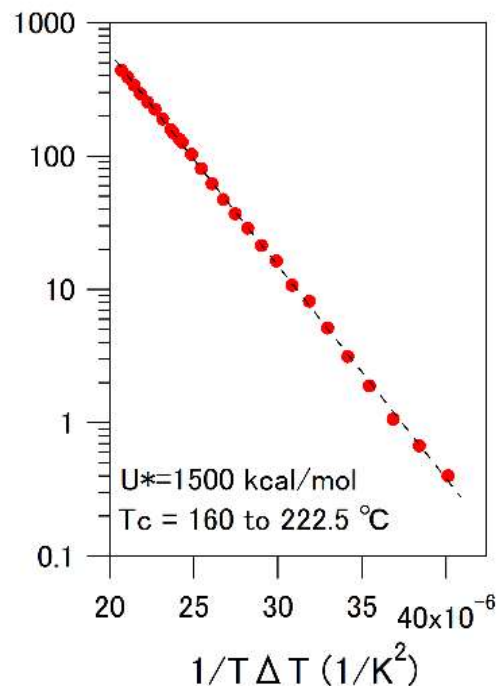


Figure 2
A Plot for G/β against $1/T \Delta T$ for $T_m^\infty = 272.8 \text{ °C}$.