ナイロン 6 の等温結晶化過程の動的粘弾性[†]

柏原久彦* 高橋雅興**
浦山健治*** 瀧川敏算***

Dynamic Viscoelasticity for Nylon6 during Isothermal Crystallization

by

Hisahiko KASHIHARA*, Masaoki TAKAHASHI**, Kenji URAYAMA*** and Toshikazu TAKIGAWA***

The variation of dynamic viscoelasticity during isothermal crystallization of Nylon6 is investigated. The time dependence of the crystallinity evaluated from DSC (x_H) is compared with that of the crystallinity defined by dynamic measurements (x_G) as $(G_t - G_0)/(G_\infty - G_0)$ where G_t , G_0 and G_∞ are the moduli at concerning time, in the initial molten and fully crystallized states, respectively. The onset of the increase in x_G is retarded as compared with x_H , while x_G becomes identical with x_H in the later crystallization process. These features are commonly observed in Nylon6 and polybutene-1 varying significantly in viscoelasticity before crystallization as well as the size of spherulites. The relation between x_G and x_H is well explained by considering the morphological change of system resulting from the growth of spherulite domains.

Key words: Isothermal crystallization, Viscoelasticity, Nylon6, Polybutene-1, DSC

1 緒 言

結晶性の高分子材料は、非晶状態である熔融状態から冷却すると結晶化が起こり、それに伴って様々な物性が大きく変化することが知られている。これまでに、高分子材料の結晶化に伴う物性の変化は様々な見地から調べられ、特に熱的挙動については多くの研究が報告されている。¹⁾ 結晶化前後で材料の粘弾性的性質は大きく変化するが、結晶化過程の粘弾性の時間変化を詳細に追跡した研究は数少ない。^{2), 3)}

我々は、前報でポリブテン-1 が熔融状態から冷却によって結晶化する過程の動的粘弾性および結晶生成量の時間変化を調べた。⁴⁾ 両者の相関は単純ではなく、結晶の生成が剛性率に与える影響は結晶化の初期では小さいが、後期では大きくなることがわかった。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なる系のモルホロジーが重要な因子と考えられるが、粘弾性変化との関係はよくわかっていない。この関係を明らかにし、結晶性高分子材料全般に共通の知見を得るためには、他の結晶性高分子のデータをさらに集積する必要がある。

本研究は、結晶性高分子であるナイロン 6 の結晶化に伴う動的粘弾性と結晶生成量の変化を前報と同様の手法で追跡した。ナイロン 6 とポリブテン-1 の結晶化前の粘弾性は大きく異なっており、それぞれ粘性および弾性が支配的である。また、両系で生成する球晶のサイズもかなり異なっていることが予想される。このような差異がある系の結果を比較することは、結晶性高分子材料の

結晶化と粘弾性変化の関係の全容を知るために不可欠である。ナイロン 6 とポリブテン-1 の実験結果をもとに、結晶化過程の粘弾性に及ぼす結晶生成量とモルホロジーの影響について詳しく考察した。また、この考察に基づいた粘弾性モデルによる計算を行い、実験結果と比較検討した。本研究の成果は、流動中に結晶化を伴う高分子加工などの実用分野において重要な知見となる。

2 実 験

試料として、結晶核剤を含んでいないアルドリッチ製ナイロン 6 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の乾燥処理 (80℃, 約 12 時間) を行った。

動的粘弾性の測定には RDA II (レオメトリックサイエンティフィック F. E.) を使用した。用いた平行円板型治具の直径は 7.9mm であり、試料の厚さは約 0.8mm である。測定開始前に 260℃ で 10 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 7 分かけて結晶化温度 (T_C) の 210℃ まで冷却し、その温度で $\pm 0.2^\circ\text{C}$ の精度で同温度を保持し結晶化を進行させた。なお、冷却の際には十分な注意を払い、温度が結晶化温度よりも下がりすぎないようにした。動的粘弾性測定の際に印加したひずみ振幅は 0.03 であり、角周波数は 10s^{-1} である。

DSC 測定には、DSC2920 (ティー・エイ・インスツルメント) を使用した。試料量は 10.0mg である。試料を DSC に充填後、試料の熱履歴を消去するために 260℃ で 10 分間保持した。その後、 T_C の 210℃ まで冷却し、同温度を保持し結晶化させた。粘弾性測定および DSC 測定

† 原稿受理 平成 16 年 3 月 18 日 Received Mar. 18, 2004

* 京都大学大学院工学研究科 〒608-8510 京都市西京区京都大学桂, Dept. of Mat. Chem., Kyoto Univ., Nishikyo-ku, Kyoto, 606-8510

** 積水化学工業(株)水無瀬研究所 〒618-8589 大阪府三島郡島本町, Minase Res. Lab., Sekisui Chemical Co., Ltd., Mishima-gun, Osaka, 618-8589

*** 正 会 員 京都工芸繊維大学繊維学部高分子学科 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, Dept. of Polym. Sci. and Eng., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

*** 正 会 員 京都大学大学院工学研究科 〒608-8510 京都市西京区京都大学桂, Dept. of Mat. Chem., Kyoto Univ., Nishikyo-ku, Kyoto, 606-8510

のどちらの場合も、温度が結晶化温度に達した時間を結晶化時間の基準 ($t = 0$) とした。

生成した球晶の偏光顕微鏡観察には、顕微鏡 BHS-751P (オリンパス) を使用し、クロスニコルで観察した。

3 結果と考察

DSC および動的粘弾性の各測定装置中で充分結晶化させた後に取り出した試料の偏光顕微鏡像を Fig. 1 に示した。生成した球晶の形状およびサイズに両測定間で大きな差はないことがわかる。

Fig. 2 に貯蔵剛性率 (G') と損失剛性率 (G'') の時間依存性を示した。両剛性率ともに、ある時間一定値を保った後増加し始め、結晶化が完了すると再び一定値になることがわかる。短時間領域および長時間領域の G' と G'' の一定値は、それぞれ結晶化前、結晶化後の値に相当する。結晶化前後で G' , G'' を比較すると、 $G'_\infty \sim 600000 G'_0$, $G''_\infty \sim 700 G''_0$ である。ここで、添字 0 および ∞ はそれ

ぞれ結晶化前と結晶化後を表す。なお、図中に示した G'_0 は、Fig. 2 の実験条件では精度が悪いため、別の実験での値である。具体的には、直径 25mm の平行円板型治具を用いて外周部のひずみ振幅を 0.2 とし、210°C で結晶化前の G' を測定したものである。測定までの熱履歴は Fig. 2 の実験と同じとした。また、この時の G'' は、Fig. 2 の実験で得られる G''_0 の値と充分に一致していた。

動的粘弾性から得られる結晶変換率 (x_G) を次式で定義した。

$$x_G = \frac{|G_t^*| - |G_0^*|}{|G_\infty^*| - |G_0^*|} \quad (1)$$

ここで、 $|G^*|$ は、複素剛性率 G^* の絶対値で、 $|G^*| = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$ である。 G_t^* は時間 t における G^* を表す。また、次式のように DSC 測定から得られる結晶変換率 (x_H) を定義した。

$$x_H = \frac{H_t}{H_\infty} \quad (2)$$

ここで、 H_t は時間 t までの発熱量、 H_∞ は結晶化完了までの発熱量である。Fig. 3 に、 x_G および x_H の時間依存性を示した。図より、長時間領域では x_G と x_H はかなり近い挙動を示しているが、短時間領域では両者の乖離が大きいことがわかる。 x_G は x_H よりも一定値を保つ誘導期が長く、その後の増加がより急である。これと本質的に同じ挙動が、前報のポリブテン-1 の結晶化の場合に観察されている。 x_G と x_H の時間依存性の差は、結晶量の増加による系の剛性率上昇への影響が、結晶成長に伴って変化することを意味している。球晶と非晶からなる系のモルホロジー変化が x_G と x_H の相関に大きく影響を与えたと考えられる。

系のモルホロジー変化と x_G , x_H との関係について、次のような考察を行った。この考察に基づいた結晶化の進行に伴うモルホロジー変化の模式図を Fig. 4 に示した。ナイロン 6 とポリブテン-1 の結晶化は、球晶の核生成と成長により進行する。結晶量が少ない領域 I では、各

Fig. 1. Polarized optical micrographs for nylon 6 isothermally crystallized at 210°C (a) in an aluminum pan for DSC; (b) in a parallel-plates fixture for mechanical measurement.

Fig. 2. Time dependence of dynamic moduli during isothermal crystallization.

Fig. 3. Crystallization curves determined by dynamic mechanical measurements and thermal measurements.

Fig. 4. Schematics for morphological changes during isothermal crystallization. Dotted region represents crystalline domains.

球晶が系内に独立して存在しており、剛性率は結晶量が増加しても大きく変化しない。結晶化が進行するにつれ、成長した球晶どうしが衝突し、みかけ上、連続相を形成するようになる（領域Ⅱ）。このようなモルホロジー変化は、系の剛性率に大きな影響を与え、結晶量の増加によって剛性率は著しく増加する。さらに結晶化が進行した領域Ⅲでは、球晶間や球晶内のラメラ間に残存していた非晶部で結晶化が起こる。この非晶部は独立して存在していたと考えられるので、領域Ⅰと同様に剛性率は結晶量が増加しても大きく変化しない。この考察の妥当性を検討するために、結晶相と非晶相が直列および並列に結合したモデルを用いて、結晶化過程の粘弾性関数を計算した。直列結合モデルおよび並列結合モデルの模式図をFig. 5に示す。各モデルの複素剛性率 G^* は、次式のように表せる。ここで、 G_C^* および G_A^* はそれぞれ非晶部および結晶部の複素剛性率であり、 x は系中の結晶相の体積分率である。

$$G^* = \left(\frac{x}{G_C^*} + \frac{1-x}{G_A^*} \right)^{-1} \quad (\text{直列結合モデル}) \quad (3)$$

$$G^* = xG_C^* + (1-x)G_A^* \quad (\text{並列結合モデル}) \quad (4)$$

Figs. 6, 7 に、ナイロン 6、および前報で報告したポリブテン-1 の異なる 2 種の結晶化温度 ($T_C = 90.9^\circ\text{C}$ および $T_C = 97.1^\circ\text{C}$) での結晶化過程の $|G^*|$ について、

Fig. 5. Schematics for (a) series model; (b) parallel model.

Fig. 6. Comparison of the time dependence of $|G^*|$ during isothermal crystallization of Nylon-6 with the predictions of parallel model and series model.

Fig. 7. Comparison of the time dependence of $|G^*|$ during isothermal crystallization of polybutene-1 at (a) 90.9°C ; (b) 97.1°C with the predictions of parallel model and series model.

計算値と実験値の比較を示した。計算の際、 $G_A^* = G_0^*$ 、 $G_C^* = G_\infty^*$ とし、 x として x_H を用いた。ポリブテン-1については、DSC測定と動的粘弾性測定の温度が0.5および0.1°C異なっているため、動的粘弾性の測定温度に補正した x_H を用いた。ナイロン6および2種の T_C のポリブテン-1のいずれの結晶化も、初期過程では直列結合モデルが、後期過程では並列結合モデルが実際の粘弾性関数を比較よく予測する。非晶マトリックス中で球晶が孤立して存在している領域Ⅰは直列結合モデルで、結晶相がみかけ上連続相を形成している領域Ⅲでは並列結合モデルで近似できるので、計算値と実験値の比較の結果は上記の考察を支持する。実験データが両モデルの計算値の間にある領域は、球晶が連続相を形成していく領域Ⅱに相当すると考えられる。

ここでは定量的な議論をしないが、領域Ⅱでは、たとえばFig. 8の(b)に示すような直列-並列結合モデルで挙動を記述できることになる。結晶領域の剛性率が非晶領域のそれに比べて非常に大きいため、結晶領域の連続相が系の剛性率をより大きく上昇させる(b)のモデルは妥当であろう。また、領域Ⅰや領域Ⅲについても、Fig. 5の直列結合モデルや並列結合モデルではなく、Fig. 8の(a)や(b)に示した直列-並列結合モデルのほうが正確と

Fig. 8. Schematics for series-parallel-combined models.

Fig. 9. Polarized optical micrographs for polybutene-1 isothermally crystallized in an aluminum pan for DSC at (a) 90.4°C; (b) 97.0°C.

いえる。領域Ⅰでは結晶が系の剛性率に与える影響が小さく、逆に領域Ⅲでは結晶の連続相が系の剛性率を支配するため、Fig. 5の直列結合モデルや並列結合モデルで近似できるものと考えられる。

さて、ここで注目すべき点は、ナイロン6とポリブテン-1では生成する球晶のサイズが全く異なることである。Fig. 9にFig. 7の結晶化温度で生成したポリブテン-1の球晶の偏光顕微鏡像を示す。Fig. 1とFig. 9を比べると、ナイロン6の球晶の大きさはポリブテン-1よりもかなり小さいことがわかる。また、 T_C が異なるポリブテン-1では、多数の結晶核ができやすい低い T_C の方が、生成する球晶が小さいことがわかる。また、ナイロン6とポリブテン-1は結晶化前の粘弾性も大きく異なる。ポリブテン-1は $G_0' > G_0''$ ($G_0' \sim 3G_0''$)で結晶化前も弾性的であるのに対し、ナイロン6はFig. 2に示したように $G_0'' \gg G_0'$ ($G_0'' \sim 30G_0'$)で、結晶化前は粘性が支配的である。Figs. 6, 7に示した結果は、球晶のサイズや結晶化前の粘弾性によらず、結晶化が粘弾性に及ぼす影響は本質的に同じ描像で解釈できることを示している。

4 結 言

ナイロン6の等温結晶化過程の粘弾性変化を調べ、結晶化との相関について調べた。剛性率の変化から定義される結晶変換率 $x_G = (G_t' - G_\infty') / (G_\infty' - G_0')$ を、熱測定から得られる結晶変換率 x_H と比較した。結晶化の初期では、球晶の生成が剛性率の変化に与える影響は小さいが、後期では球晶の生成と成長が剛性率に強く影響を与えることがわかった。この結晶化の進行度に依存する x_G と x_H の相関には、結晶と非晶からなる系のモルホロジーの変化が重要な役割を果たしている。すなわち、結晶化が粘弾性に及ぼす影響は、結晶相が孤立して分散している結晶化初期では小さく、結晶相が連続相を形成する後期では大きくなる。結晶化前の粘弾性および生成する球晶のサイズがナイロン6とは大きく異なるポリブテン-1においても本質的に同じ特徴が見られた。このことから、結晶化が粘弾性に及ぼす影響についての本研究の考察は、球晶の核生成と成長によって結晶化が起こる結晶性高分子材料全般に広く適用できると考えられる。

参 考 文 献

- 1) L. Mandelkern, "Crystallization of Polymers", Chap. 8 (1964) McGraw-Hill, New York.
- 2) Y. P. Khanna, *Macromolecules*, **26**, 3639 (1993).
- 3) 石室良孝, 石切山一彦, 北野幸重, 藤井能成, 日本レオロジー学会誌, **22**, 123 (1994).
- 4) 柏原久彦, 高橋雅興, 瀧川敏算, 升田利史郎, 材料, **46**, 187 (1997).