ポリブテン-1の動的粘弾性に及ぼす結晶化の影響†

柏原 久彦* 高橋 雅興**
瀧川 敏算*** 升田 利史郎***

Effect of Crystallization on Dynamic Viscoelasticity for Polybutene-1

by

Hisahiko KASHIHARA*, Masaoki TAKAHASHI**, Toshikazu TAKIGAWA***

and Toshiro MASUDA***

Dynamic viscoelasticity during isothermal crystallization for polybutene-1 was investigated at temperatures between 90.9 and 97.3°C. Crystallization increased storage and loss moduli intensively. The crystallinity defined by dynamic measurements (x_c) as $(G_t - G_0)/(G_\infty - G_0)$ was discussed. At the same crystallizing temperature (T_c), the x_c curves determined from G' coincided with those from G'' . The x_c curves did not depend on the measured frequencies. The x_c curves at different T_c could be superposed by horizontal shifts. The shift factors were the same as those for the data obtained by DSC. By comparing the data obtained by the viscoelastic measurements, it was found that the crystallinity from dynamic measurements increases more rapidly in short time.

Key words: Crystallization, Viscoelasticity, Polybutene-1, DSC, Avrami equation

1 緒 言

ポリオレフィンをはじめとする結晶性の高分子材料では、熔融状態から結晶が生成することで種々の物理量が大きく変化する。結晶化過程における比容変化や発熱挙動については多くの研究例がある。また、顕微鏡での直接観察法や光散乱法の結果からも、結晶化の動力学および機構が明らかになりつつある¹⁾。熔融状態から結晶化することで、レオロジー的性質が大きく変化することは容易に想像がつくが、結晶化する過程でレオロジー的性質がどのように変化するかについての定量的な研究は非常に少ない^{2),3)}。

ポリブテン-1は熔融状態から結晶化すると正方晶(Ⅱ型, tetragonal)をとるが、その後時間をかけて菱面体晶(Ⅰ型, rhombohedral)に転移することが知られている⁴⁾⁻⁶⁾。結晶化直後のⅡ型の結晶のみが存在する状態では剛性率が約 2×10^7 Pa 程度と低いので、熔融状態から結晶化が完了するまでの動的粘弾性をひとつの測定装置で測定することが可能である。そのため、ポリブテン-1は、結晶化過程の粘弾性を調べるのに大変都合のよい高分子である。

本論文の目的は、ポリブテン-1が熔融状態から冷却によって結晶化する場合において、過冷却状態から等温で結晶化が完了するまでの過程の動的粘弾性の変化を詳細に調べること、そして、熱測定(DSC)から得られる結晶生成量と動的粘弾性とを比較検討することで、動的

粘弾性に与える結晶化の影響を明らかにすることである。本研究の結果は、将来、結晶化を考慮した流動解析システムを構築するための基礎としても大変重要なものである。

2 実験方法

本研究で用いたポリブテン-1は、三井石油化学工業製のビューロン P4000 である。この試料は1-ブテンのホモポリマーであり、結晶核剤を含んでいない。メルトフローレートは 1.8 g/10 min (ASTM D1238E) である。動的粘弾性の測定には、レオメトリック社製 RDAII を使用した。用いたパラレルプレートの直径は 7.9 mm であり、試料の厚さは 0.76~0.79 mm である。測定を行う前に 180°C で 20 分保持することで、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、その温度で保持して結晶化させた。冷却の際には温度が T_c より下がりにすぎないように特に注意した。動的粘弾性測定の際に印加したひずみ振幅は 0.03 である。DSC 測定にはティー・エイ・インスツルメント社製 DSC2010 を使用した。試料の量は 8~9 mg である。ホットプレート上で 180°C で 20 分保持してこれまでの履歴を消去した後、温度 T_c の DSC に装填した。試料を装填してから T_c で安定するまでの時間は約 5 分である。その間に、試料温度が T_c より温度が下がることはなかった。結晶化時間 t の基準 ($t=0$) は、粘弾性測定および DSC 測定のどちらの場合も温度

† 原稿受理 平成 8 年 4 月 10 日 Received Apr. 10, 1996

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

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

*** 正会員 京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 〒606-01 京都市左京区吉田本町, Div. of Mat. Chem., Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-01

Fig. 1. Time dependence of dynamic moduli during isothermal crystallization.

T が T_c になった時間とした。

3 実験結果および考察

T_c が 90.9, 94.1 および 97.1°C での動的粘弾性関数の時間依存性を Fig. 1 に示した。測定周波数は 10 rad/sec⁻¹ である。貯蔵剛性率 (G') と損失剛性率 (G'') は共にある時間一定値を保った後上昇し始め、結晶化が完了することで再び一定値となる。ここで、短時間側で一定値を示す G' , G'' をそれぞれ G'_0 , G''_0 と記し、結晶化前の貯蔵剛性率および損失剛性率と呼ぶことにする。同様に長時間側で一定値を示す G' , G'' をそれぞれ G'_∞ , G''_∞ と記し、結晶化完了後の貯蔵剛性率および損失剛性率と呼ぶことにする。結晶化前後の G' を比較すると $G'_\infty \sim 200G'_0$ であり、 G'' に関しては $G''_\infty \sim 50G''_0$ となることがわかる。また、 T_c が高いほど結晶化が完了するのに長い時間を要することもわかる。

動的粘弾性関数から得られる結晶変換率 (x_c) を式 (1) で定義し、異なる T_c における結晶化曲線の比較を

Fig. 2. Crystallization curves determined by dynamic measurements.

行った。

$$x_c = \frac{G'_t - G'_0}{G'_\infty - G'_0}, \quad x_c = \frac{G''_t - G''_0}{G''_\infty - G''_0} \quad (1)$$

ここで、 G'_t および G''_t は時間 t における G' および G'' を表す。Fig. 2 に x_c と x_c の時間変化を示した。以下では、 x_c と x_c を特に区別する必要のない場合、これらを x_c と記す。 T_c が同じであれば、結晶化の全過程において x_c と x_c の 2 つの曲線はほぼ一致している。Fig. 3 に、熱測定から得られた結晶変換率 (x_H) の時間変化を示した。 x_H は式 (2) で定義される。

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

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。異なる T_c の曲線は、水平に移動させることで重ね合わせることができる。^{(1,4),(7)-(9)} このような重ね合わせは、比容変化の場合についても可能であることが報告されている。^(1,4) 先に示した x_c の曲線の場合 (Fig. 2), x_H の場合 (Fig. 3) より精度は悪いが、ほぼ同様に重ね合わせることができる。

Fig. 2 と Fig. 3 を比較すると、長時間領域では x_c と x_H の曲線の形状は類似している。一方、短時間領域では x_c と x_H の曲線の形状は異なっている。 x_c は x_H に比べて結晶変換率が変化しない誘導期間が長く、その後急激に上昇している。 x_c と x_H の増加の挙動の違いは Avrami の式

$$-\ln(1-x) = kt^n \quad (3)$$

を用いて解析することで明瞭になる。時刻 t における結晶変換率 x は式 (3) でよく記述できることが知られている。^{(1),(7)-(9)} x の時間変化が式 (3) に従う場合、 $\log[-\ln(1-x)]$ を $\log t$ に対してプロット (Avrami プロット) すると、プロットは直線になり、その傾きが Avrami 指数 n となる。

Fig. 4 および Fig. 5 に $x = x_H$ および $x = x_c$, $x_c = x_c$ に対する Avrami プロットを示す。Fig. 4 に示した x_H の Avrami プロットでは、データは結晶化完了の直前を

Fig. 3. Crystallization curves determined by thermal measurements.

Fig. 4. Avrami plots of x_H . Fig. 5. Avrami plots of x_G and $x_{G'}$.

除き直線で表される。熱測定から得られる結晶変換率 (x_H , 相対結晶生成量) は広い時間範囲で単一の時間依存性を示すことがわかる。Avrami 指数 n は約 2.5 であり, この値はこれまでの研究結果と一致している。^{7)~9)}

Fig. 5 に示した x_G と $x_{G'}$ のプロットは, 長時間側では一致しているが短時間側ではそれらに差が見られる。これは, このプロットでは結晶変換率の小さいときの挙動が拡大されるためであり, この領域での x_G と $x_{G'}$ の値の差は, 実際は小さい。すなわち, 全時間領域で $x_G \sim x_{G'}$ である。Fig. 4 の x_H のプロットとは異なり, Fig. 5 の x_G , $x_{G'}$ のプロットは折れ線状になっている。結晶化時間の非常に短い領域では傾き 2~3 の直線 (領域 I) で表される。その後, プロットは傾き 5~6 の直線 (領域 II) になる。領域 II では x_H に比べて x_G の上昇速度が大きいことがわかる。さらに長時間側では傾き約 2.5 の直線 (領域 III) であり, x_G と x_H はほぼ一致する。

粘弾性測定から得られる結晶変換率 (x_G , 弾性率の上昇度の指標) が示す複雑な挙動は, 次のように説明できる。ポリブテン-1 は, 球晶の核生成と成長により結晶化が進む。^{9)~11)} 結晶生成量が少ない時には, 球晶が系内に独立して存在している。この状態では, 結晶量の増加が系の剛性率の上昇に与える影響はあまり大きくない (領域 I)。結晶化が進むと, 生成した球晶どうしが互いに衝突して, 見かけ上, 連続相を形成していく。このようなモルフォロジーの変化は, 系の力学的性質を大きく変化させる。よって, この時, 結晶量の増加は剛性率を大きく上昇させる (領域 II)。さらに結晶化が進むと, 球晶間や球晶内のラメラ間に残っ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ため, この時間領域では, 結晶量の増加が剛性率の上昇に与える影響はあまり大きくない (領域 III)。このような効果により, x_G と x_H の時間依存性に差が現れるのであろう。

Fig. 6 に, 結晶変換率が 1/2 となる時間 $t_{1/2}$ の対数を絶対温度の逆数に対してプロットした。 $\log(t_{1/2})$ は一

本の直線で記述することができる。 T_c の範囲が狭いためあまり明確ではないが, この T_c の範囲で $\log(t_{1/2})$ はアレニウス型の温度依存性を示すと考えられる。この場合, 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約 $2.6 \times 10^5 \text{ J/mol}$ と見積ることができる。

結晶化過程における動的粘弾性関数の種々の時間 t での周波数 (ω) 依存性曲線を Fig. 7 に示した。 ω を 0.1~100 rad/sec へと掃引しながら測定を繰返し, 時間 t に内挿することで時間 t での周波数依存性曲線を決定した。 $t=420$ 秒での G' と G'' のデータは結晶化による剛性率の上昇がまだ見られない時の ω 依存性曲線である。 $t=7000$ 秒でのデータは結晶化が完了した時の結果に対応している。 G' と G'' ともに, 結晶化の進行による剛性率の上昇に伴って, 周波数依存性が小さくなっている。 $t=2400$ 秒では, G' および G'' の ω 依存性はほとんどなく, 固体的な粘弾性を示している。

Fig. 8 に, 種々の周波数での動的粘弾性関数から計算される結晶変換率 x_G を, 時間の対数に対してプロット

Fig. 6. Arrhenius plots of $t_{1/2}$ obtained from x_G , $x_{G'}$ and x_H curves.

Fig. 7. Frequency dependence of (a) G' and (b) G'' at various time during isothermal crystallization.

Fig. 8. Crystallization curves determined by G' and G'' measured at various frequencies.

した。周波数によらず x_c は一本の曲線で記述できる。このことから、結晶化の影響は G' と G'' に同じように現れ、かつそれは周波数に依存しないことがわかる。

4 結 論

ポリブテン-1 の等温結晶化過程の粘弾性を、90.9～97.3°C の結晶化温度で測定した。粘弾性関数から得られる結晶変換率を $(G_t - G_0)/(G_\infty - G_0)$ で定義し、熱測定から得られる結晶変換率と比較検討した。主な結果は以下のとおりである。

(1) G' から得られた結晶変換率の時間依存性曲線は、 G'' から得られたそれとほぼ等しい。言い換えれば、結晶化により G' と G'' は連動して上昇する。

(2) 熱測定による結晶化曲線と同様に、粘弾性関数から定義した結晶化曲線についても、時間の対数軸に沿っ

て移動することで異なる結晶化温度の曲線を重ね合わせることができる。そのシフトファクターは、熱測定から得られた値と等しい。

(3) 結晶化の初期では、結晶の生成が剛性率に与える影響は小さい。しかし、後期では結晶の生成が剛性率に強く影響を与える。

(4) 結晶化の進行により、 G' と G'' の周波数依存性は小さくなる。

(平成7年8月25日 日本材料学会第5回高分子材料シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) L. Mandelkern, "Crystallization of Polymers", Chap. 8 (1964) McGraw-Hill.
- 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) F. Danusso and G. Gianotti, *Makromol. Chem.*, **88**, 149 (1965).
- 5) K. W. Chau, Y. C. Yang and P. H. Geil, *J. Mat. Sci.*, **21**, 3002 (1986).
- 6) C. C. Hsu and P. H. Geil, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B25**, 433 (1986).
- 7) Y. K. Godovsky and G. L. Slonmsky, *J. Polm. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **12**, 1053 (1974).
- 8) V. A. Erä and T. Jauhiainen, *Die Angewandte Makromol. Chem.*, **43**, 157 (1975).
- 9) M. Cortazar and G. M. Guzman, *Makromol. Chem.*, **183**, 721 (1982).
- 10) R. D. Icenogle, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1369 (1985).
- 11) J. P. Shaw and M. Gilbert, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B30**, 271 (1991).