PBT 射出成形品の厚さ方向における構造と物性の関係

柴谷 未秋^{*1}・石原 英昭^{*1}・山下 勝久^{*2}・葭原 法^{*2}・野々村 千里^{*2}

Relationship between Structure and Properties of PBT Injection Moldings in the Thickness Direction

Shibaya, Miaki^{*1}/Ishihara, Hideaki^{*1}/Yamashita, Katsuhisa^{*2}/Yoshihara, Nori^{*2}/Nonomura, Chisato^{*2}

During the injection molding process, the surface of the flowing resin that is in contact with the mold surface is cooled first and followed by the inner part. It is reported that these phenomena result in a layered structure through the injection molded part. Particularly, because of the rapid rate of crystallization, poly(butylene terephthalate) injection moldings have a well-defined layered structure. The purpose of this study is to investigate the relationship between the structure and properties of PBT injection moldings in the thickness direction. Tensile tests were carried out using dumbbell specimens that were stamped from the sliced specimens of moldings. The necking start point was delayed with increasing depth from the surface. The tensile modulus and strength increased with increasing depth from the surface and eventually became constant in the inner layer. In order to discuss these results from a structural viewpoint, the microstructure of each layer was evaluated by differential scanning calorimetry, density, WAXD and Fourier Transform Infrared measurements.

The delay in neck propagation with increasing depth from the surface is due to the increased crystallinity of the inner layer compared to the layer near the surface. Both the α and β crystal forms were distributed through the thickness direction in PBT injection moldings. The α form with a lower crystal modulus was preferentially found in the surface layer and the content of the α and the β form became constant in the inner layer.

Key words: PBT/Injection moldings/Thickness direction/Two crystal forms/Flow crystallization

1. 緒 言

ポリブチレンテレフタレート（以下、PBT と略す）は各種エンジニアリング・プラスチックの中でもポリアセタールに次いで結晶化速度が速いことが知られている。そのため、成形サイクルが短いという利点がある。射出成形過程において、射出成形品中では、金型内で樹脂の冷却速度や流動挙動が異なるため、層構造が形成されるが、特に、PBT は結晶化速度が速いために、層構造が顕著に現れる。PBT 射出成形品に関しては、Hobbs ら¹⁾がマイクロトームを用いる手法で成形条件、特に、金型温度を変化させて、層構造が変化することを報告している。

射出成形品における層構造は、一般にはスキン-コア構造と呼ばれ、様々なアプローチでの研究が行われてきている。しかしながら、射出成形品の厚さ方向において、力学的特性を評価した例は少ないのが現状である。成澤ら²⁾は、成形品の表面から内部へ向かって微小面積を切削し、そのときの切削抵抗の変化から、せん断降伏強度の測定を行い、また、マイクロビッカス硬さの変化³⁾についても報告を行っている。このように、切削や硬さ試験といった、射出成形品の厚さ方向における断面からの力学的特性を評価した報告はあるが、射出成形品の厚さ方向における各層の引張特性を評価した報告はない。

PBT の結晶構造には、 α 型と β 型の二種類が存在し、 α 型結晶は、テトラメチレン基が gauche-trans-gauche の形を取るのに対し、 β 型結晶は、all-trans で伸びきった構造を取る。結晶構造の転移は、延伸による変形によって生じ、ひずみのない状態では、 α 型結晶が存在し、ひずみを与えた場合では、 β 型結晶ができる⁴⁾。分子間、あるいは、分子内ポテンシャルは、 β 型結晶の方が高く、 α 型結晶がより安定である^{5)~8)}。PBT の結晶弾性率は、分子鎖

^{*1} 京都工芸繊維大学大学院先端ファイブ科学専攻
京都市左京区松ヶ崎御所海道町（〒606-8585）
Division of Advanced Fibro-Science, Kyoto Institute of Technology

Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan

^{*2} 東洋紡績(株)総合研究所
Research Center, TOYOBO Co., Ltd.
2003. 2. 27 受理

軸方向では α 型結晶で13.2 GPa、 β 型結晶では20.6 GPaであると報告されている⁹⁾。しかしながら、これまでにPBT射出成形品内部において、二つの結晶型の存在および、その分布については報告されていない。

PBT射出成形品には、常温下で延伸すると、二つの降伏点が存在する^{10)~12)}。第一降伏点から塑性変形が進展し、第二降伏点においてネッキングが生じ、その後ネックが伝ばする。ネッキングとは、高分子試料を延伸するときに、試料全体が一様に変形せず、試料上に延伸された部分とほとんど延伸されていない部分とが共存する境界を指す。ネック伝ばとは、この両部の境界が未延伸部の方へ進行するにつれて、その部分が延伸状態へ転化することによって延伸が遂行される現象である。これらの現象は、高分子物質を延伸するときに必ず現れるものではなく、結晶化度、重合度、配向度、形状などの試料の性質等によって変化するものであると考えられる。PBT成形品のネック伝ば現象については、実験解析^{13), 14)}や、樹脂の基本特性と数値解析によるPBT成形品特有の構成則との関係についての報告¹⁵⁾などがある。また、Muramatsuら¹²⁾は結晶化度とPBT射出成形品の二つの降伏点の関係を報告している。第一降伏点においては、非晶相の変形が関係し、第二降伏点は、PBTの二つの結晶型の相転移に関係するとしているが、その詳細な構造については明らかにされておらず、X線回折や赤外分光分析などの分析手法を用いた研究はなされていない。

そこで本研究では、権ら^{16)~18)}によって報告されている手法を用いて、PBT射出成形品を厚さ方向の各層に切り出して、各層の引張特性の評価を試みた。さらに、各層の微細構造について解析を行い、構造と物性の関係についての考察を行った。

2. 実 験

2.1 試験片

用いた樹脂は、ポリブチレンテレフタレート樹脂：EMC 700-01（東洋紡績製）である。JISK 7210に準じて、259℃ 1000 gの条件下で測定したメルトフローレートは8.2（ $\pm$ 2）g/10 minである。成形前の予備乾燥として、120℃ 4 hの乾燥を行った。射出成形は射出成形機：IS-80（TOSHIBA製）を用いて行い、ISO 3167（1993（E））に準じたダンベル型試験片（全長170 mm、両端部の幅20 mm、平行部の長さ80 mm、平行部の幅10 mm、厚み4 mm、チャック間距離115 mm）を作製した。射出成形における成形条件を表1に示す。

射出成形により成形したダンベル型試験片から、厚さ方

Table 1 Molding conditions

Dry condition (°C × h)	120 × 4
Resin temperature (°C)	230
Injection time (s)	15
Injection pressure (MPa)	1.7
Cooling time (s)	35
Hold pressure (MPa)	5.5
Mold temperature (°C)	40
Injection molding machine	TOSHIBA ; IS-80

Fig.1 Stamped dumbbell specimen

向における各層に切り出して薄片サンプルを作製した。初めに、ダンベル型試験片の平行部分（80 mm程度）を切り出し、大型滑走式マイクローム：SM 2500 S（ライカマイクロシステムズ製）を用いて厚さ方向へ約100 μ mごとに切り出し、薄片サンプルを作製した。薄片サンプルをレバー式試料裁断機：SD型（ダンベル製）でJISK 6251に準じたダンベル型に打ち抜くことで、図1に示すような引張試験片を得た。

2.2 引張試験

引張試験は、インストロン万能試験機：4466型（インストロン製）を用いてチャック間距離40 mm、試験速度を10 mm/min、室温下（23℃）で行った。

2.3 構造解析

示差走査熱量測定（Differential scanning calorimeter；以下DSCと略す）はDSC 7 Series（PerkinElmer製）を用いた。測定条件は窒素雰囲気下、0～280℃を加熱速度20℃/minで行った。

密度測定は、薄片サンプルの中央部を2 mm × 2 mm程度に切り出した試料を用いて行った。JISK-7112（1980）の密度勾配管法に基づいて比重測定装置（柴山科学器械製作所製）を用い、密度勾配液を硝酸カルシウム/純水とし、雰囲気温度30℃で4 h放置した。

X線回折は広角X線回折装置：RINT 2500（CuK α ）（リガク製）を用い、定格出力40 kV-200 mAで行った。

赤外分光分析は、フーリエ変換赤外分光分析装置製：Spectrum 2000（PerkinElmer製）を用いて、全反射法（ATR法）にて行った。試料に接する結晶には、ダイヤモンドを使用し、分解能は2.0 cm⁻¹、測定範囲は3000-500 cm⁻¹とし、積算回数を10回とした。

3. 実験結果

3.1 引張試験

射出成形品の厚さ方向における表層からの位置は割合で示す。0%は最表面を示し、50%は射出成形品の中央部であることを意味する。射出成形品は、中央面に対して厚さ方向では対称の構造を持つと考えられるため、本研究では0%から50%までの検討とした。

PBT射出成形品の引張試験では、二つの降伏点が存在することが知られている¹²⁾が、薄片サンプルの引張試験においても、同様に二つの降伏点が確認された。第一降伏点から塑性変形が進展し、第二降伏点においてネッキングが生じ、その後、ネック伝ばが開始される。

1.8%、14.7%、29.8%、52.7%における各層のそれぞれの公称応力-公称ひずみ曲線を図2に示す。なお、各層

Fig. 2 Typical stress-strain curves and neck propagation start point

Fig. 3 Neck propagation start point

において、厚さがわずかに異なるため、各層の変形挙動を比較するために、荷重-変位曲線を公称応力-公称ひずみ曲線に変換した。表層からの距離が変化すると、薄片サンプルの変形挙動が変化した。表層からの距離が離れるにつれてネック伝ば開始位置は高ひずみ領域に推移すると考えられる。ネック伝ば開始位置と表層からの距離の関係を図3に示す。ネック伝ば開始位置は表層からの距離の増加とともに高ひずみになることが確認された。

引張試験によって得られた、引張弾性率、および引張降伏強度と、表層からの距離との関係を図4に示す。引張弾性率、および引張降伏強度は表層付近では低く、表層からの距離が離れるにつれて緩やかに増加し、その後、約15%以降で一定の値となった。

3.2 構造解析

図5にはDSCによる融解ピークを示す。低温側と高温側にピークが現れ、高温側の220℃付近に現れる吸熱ピークが融点である。また、表層からの距離が離れるにつれて、低温側のピークが明確になった。

PBT射出成形品の厚さ方向における密度を、表層からの距離に対して図示したものが図6である。表層付近における密度は低く、表層からの距離が離れるにつれて密度が高くなっていることがわかる。

薄片サンプルの広角回折像を図7に示す。(a)は表層付近における回折像、(b)は中央近傍の各層の回折像である。(a)では不鮮明ながら結晶化を示すX線反射が現れているのに対し、(b)ではデバイ・シェラー環が明確に観察され、表層付近に比べて結晶化度が高いことを示している。また、

Fig. 4 Relationship between tensile modulus and yield stress and depth from surface

Fig. 5 DSC curves of sliced samples in terms of depth from surface

Fig. 6 Relationship between density and depth from surface

(a)では、わずかにアーチ状の強度分布が確認できることから、中央近傍よりもわずかに結晶が配向していることを表わしている。

薄片サンプルの $2\theta = 10^\circ \sim 40^\circ$ における赤道方向の強度分布を図8に示す。図7と同様に、(a)は表層付近、(b)は中央近傍の強度分布を表わす。(a)では、 17° 付近に明確な回折が現れ、(b)では、表層付近と同様に 17° 付近と、 24° 付近で強い強度の回折が現れることが確認された。また、 α 型結晶のピークである $2\theta = 25.52^\circ$ は、両方の層において確認できるが、表層付近では、 β 型結晶において最も強い強度を与える回折角 $2\theta = 23.99^\circ$ のピークは

(a)

(b)

Fig.7 WAXD photographs of (a) layer near surface and (b) inner layer

明確ではなかった。このことから、 α 型結晶は、どの層においても存在するが、 β 型結晶は、表層付近では少なく、中央近傍で、表層付近よりも多く存在していることが推測される。したがって、二つの結晶型の存在割合が射出成形品の厚さ方向において異なることが明らかである。

図9には内層における典型的な赤外吸収スペクトルを示す。表示領域は、 $1300\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ である。最も強い吸収を与える 1408 cm^{-1} はPBTのベンゼン環の吸収を示し、 1450 cm^{-1} と 1460 cm^{-1} の吸収は、 α 型結晶における CH_2 の bending に帰属する。 1470 cm^{-1} と 1393 cm^{-1} は、それぞれ β 型結晶の CH_2 の bending と CH_2 の wagging に帰属する吸収帯である。比較のため、樹脂にせん断流動を与えずに熔融し、固化させたサンプルのIRを測定した。図10に赤外吸収スペクトルを示す。 β 型結晶の代表的な吸収帯である 1470 cm^{-1} と 1393 cm^{-1} の吸収はほとんど見られず、 α 型結晶に帰属する 1450 cm^{-1} と 1460 cm^{-1} の吸収帯の強度が強いことが観察される。

したがって、射出成形品の金型内において、樹脂は流動しながら固化し、結晶化、すなわち流動結晶化によって β 型結晶が生成しているものと思われる。

PBT 射出成形品の厚さ方向における各層の赤外吸収スペクトルを図11に示す。表層からの距離が離れるにつれて、 1470 cm^{-1} と 1393 cm^{-1} の強度が増加することが確認された。また、 1460 cm^{-1} は 1470 cm^{-1} と 1450 cm^{-1} の吸収帯と重なり、厚さ方向における強度の変化は確認されな

(a)

(b)

Fig.8 Wide-angle X-ray intensity curves (a) layer near surface and (b) inner layer

Fig.9 IR spectrum of inner layer of injection molded PBT specimen

かった。以上より、PBT 射出成形品の厚さ方向には、二つの結晶型の存在と、分布の違いがあることが明らかである。これは、X線回折測定によって得られた結果と同様である。

Fig. 10 IR spectra of PBT sheet without shear stress

Fig. 11 IR spectra of sliced samples in terms of depth from surface

4. 考 察

4.1 DSC による考察

DSC により得られた吸熱ピークのうち、低温側に現れるピークは、元の冷却時に生成した結晶に由来し、高温側に生じるピークは DSC 測定時の加熱によって再配列する結果生じるものである¹⁹⁾。そのため、表層からの距離が離れるにつれて、吸熱ピークの挙動が変化したのは、金型内における冷却速度が厚さ方向で変化することを示していると考えられる。しかしながら、厚さ方向において、結晶化度が変化し、二つの結晶型が分布することから、低温側にピークが現れる要因を解明することは、今後の課題である。

4.2 二つの結晶型

次に、PBT 射出成形品の内部における二つの結晶型の分布について考察を行う。各層の α 型結晶特有の吸収帯における強度を β 型結晶特有の吸収帯の強度で除することで強度比として相対的に分布を知ることができる。この評価には、 α 型結晶の CH_2 の bending の吸収である 1450 cm^{-1} と、 β 型結晶の CH_2 の wagging の吸収である 1393 cm^{-1} を採用し、 I_{1450}/I_{1393} により相対強度比を算出した。この値が高いと α 型結晶が多く存在することを意味する。

相対強度比と表層からの距離の関係を図 12 に示す。表層では、最も高い値を示し、表層からの距離が増加するにつれて、相対強度比の値は減少し、内部では一定の値となっ

Fig. 12 Relationship between relative intensities ratio and depth from surface

Table 2 Density of amorphous and two forms^{4), 6)}

	Density (g/cm^3)	
	X-ray	Observed
Amorphous	—	1.28
α -form	1.404	1.33
β -form	1.283	—

た。これは、表層で α 型結晶が最も多く存在し、表層からの距離が離れるにつれて、 α 型結晶の存在割合が減少し、内部では β 型結晶が表層近傍に比べて多く存在することを示している。この結果から、PBT 射出成形品の内部には二つの結晶型が混在し、表層では α 型結晶が多く、表層からの距離が離れると β 型結晶の割合が増加し、内部では二つの結晶型は一定の割合で存在することが明らかとなった。射出成形では、金型内に熔融樹脂が流入し、金型に冷却されて固化する。金型に接する樹脂最表面は、急冷され、せん断応力によって配向した α 型結晶がわずかに生成するのに対し、表面から少しでも離れると、樹脂は流動しながら冷却固化し、結晶化する。つまり、流動結晶化により β 型結晶ができたものと思われる。そのため、表面近傍では α 型結晶が多く、内部では α 型結晶と β 型結晶が混在すると推察される。

4.3 α 型結晶分率

PBT 射出成形品内には、二つの結晶型が混在するため、結晶化度を算出する際には、 α 型および β 型結晶二つの結晶型の密度について考慮する必要がある。表 2^{4), 6)} に非晶相と二つの結晶型の理論密度と、実験によって得られた密度を示す。 β 型結晶の密度が実験的に得られていないのは、試料にひずみを与えたまま密度を測定することが困難なためである。 α 型結晶と β 型結晶の密度が大きく異なるため、密度を単純に結晶化度として論議することは難しい。しかしながら、 β 型結晶の密度は非晶相の密度に近似することができるため、結晶化度を α 型結晶分率として算出することができる。

$$\chi'_\alpha = \frac{\rho_\alpha (\rho - \rho_A)}{\rho (\rho_\alpha - \rho_A)} \quad (1)$$

ここで、 χ'_α は α 型結晶分率 (%), ρ_α は α 型結晶の密度 (g/cm^3), ρ_A は非晶相の密度 (g/cm^3), ρ は試料の密

Fig. 13 Relationship between the ratio of the α form and depth from surface

Fig. 14 Relationship between density and the ratio of the α form

度 (g/cm^3) である。 α 型結晶分率と表層からの距離の関係を図 13 に示す。表層からの距離が離れるにつれて、 α 型結晶分率が高くなっている。これに対して、 β 型結晶分率を算出するには、二つの結晶型の定量的な比率が必要となる。先に、赤外吸収スペクトルにより、相対的強度比を算出しているが、これは二つの結晶型の比率の相対的な評価であり、定量的な値として用いることはできない。そのため、PBT 射出成形品中における β 型結晶分率を明らかにするには、さらなる検討を要する。各層における密度と α 型結晶分率の関係を図 14 に示す。両者は相関関係にあることがわかる。ネック伝ば開始位置と α 型結晶分率は同様の傾向を示した。そのため、ネック伝ば開始位置は α 型結晶分率、言い換えれば、結晶化度に支配されると考察される。

4.4 構造と物性の関係

引張弾性率と引張降伏強度は、表層から約 15% までは増加し、約 15% 以降で一定となった。すなわち、金型温度を 40°C で成形した PBT 射出成形品において、引張特性が変化する位置としての、スキン-コア構造の境界は、表層からの距離が約 15% の位置にあることが明らかとなった。

分子鎖軸方向の α 型結晶と β 型結晶の結晶弾性率は先に示したように、それぞれ 13.2 GPa と 20.6 GPa である。このように分子鎖軸方向の結晶弾性率は、 α 型結晶よりも β 型結晶の方が二倍近く高い。そのため、引張弾性率、引張降伏強度においては、結晶化度だけでなく、PBT の二つの結晶型の分布も関係していると考えられる。表層近傍において引張弾性率と引張降伏強度が低いのは、結晶化

度が低いだけでなく、 α 型結晶が多く存在することも影響すると推察される。また、先に述べたように、射出成形条件、とくに、金型温度を変化させると、層構造が変化することが報告されており、引張特性や二つの結晶型の分布の変化と金型温度との関係についても興味深い課題である。

5. 結 言

本研究では、PBT 射出成形品の厚さ方向における各層について、引張試験を行い、各層の引張変形挙動と引張特性を評価した。さらに、各層についての微細構造解析を行い、厚さ方向における構造と物性の関係を検討した。以下に、得られた知見をまとめる。

- 1) 従来、PBT の β 型結晶は、 α 型結晶の延伸によって生成するものとされていたが、射出成形品内部に β 型結晶が存在することを明らかにした。さらに、 β 型結晶は表層より内層に多く存在することが確認された。
- 2) 厚さ方向の各層で、表層からの距離が離れるにつれて引張弾性率、および引張降伏強度が増加することが確認された。
- 3) 引張特性の変化する点としての、スキン-コア構造の境界が、表層からの距離が約 15% の位置に存在することが明らかとなった。
- 4) ネック伝ば開始位置は、結晶化度の影響を大きく受けると考えられる。

謝 意

X 線回折測定を行うにあたり、有益なご助言、ご指導いただきました(株)東洋紡総合研究所、北河亨博士、船城健一氏に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) Hobbs, S. Y. and Pratt, C. F.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **19**, 1701 (1975)
- 2) 成澤郁夫, 栗山 卓, 木嶋芳雄: 成形加工, **6**(10), 712 (1994)
- 3) 成澤郁夫, 石川 優, 野島紀史: 高分子論文集, **45**, 777 (1988)
- 4) Yokouchi, M., Sakakibara, Y., Chatani, Y., Tadokoro, H., Tanaka, T. and Yoda, K.: *Macromol.*, **9**, 226 (1976)
- 5) Hall, I. H.: *Structure of Crystalline Polymers*, 60 (1984), Elsevier Applied Science
- 6) Bornschlegel, E. and Bornart, R.: *Colloid Polymer Sci.*, **258**, 319 (1980)
- 7) 田代孝二, 中井雄三, 小林雅通, 田所宏行: 高分子学会予稿集, **26**(7), 1322 (1977)
- 8) Hall, I. H. and Mahmoude, E. A.: *Polymer*, **29**, 1166 (1988)
- 9) 中前勝彦, 吉川元祥, 松本恒隆: 高分子学会予稿集, **29** (3), 560 (1980)
- 10) Brooks, N. W., Duckett, R. A. and Ward, I. M.: *Polymer*, **33**, 1872 (1992)
- 11) Wilding, M. A. and Ward, I. M.: *Polymer*, **22**, 870 (1981)

- 12) Muramatsu, S. and Lando, J. B.: *Polymer Eng. Sci.*, **35**, 1077 (1995)
 - 13) Nied, H. F. and Stokes, V. K.: *J. Eng. Mater. And Tech., Transactions of the ASME*, **108**, 113 (1986)
 - 14) Nied, H. F., Stokes, V. K. and Ysseldyke, D. A.: *Polymer Eng. Sci.*, **27**, 101 (1987)
 - 15) 野々村千里, 山下勝久, 丹下章男, 上辻靖智, 横山敦士, 山田敏郎: 成形加工, **13** (5), 323 (2001)
 - 16) 権 志明, 藤田章洋, 馬場文明, 石田 大, 仲井朝美, 濱田泰以: 成形加工シンポジア '01, 205 (2001)
 - 17) 藤田章洋, 馬場文明, 権 志明, 石田 大, 仲井朝美, 濱田泰以: 成形加工シンポジア '01, 203 (2001)
 - 18) 権 志明, 渡辺大祐, 仲井朝美, 濱田泰以, 藤田章洋, 馬場文明: 第 31 回 FRP シンポジウム講演論文集, 53 (2002)
 - 19) Hobbs, S. Y. and Pratt, C. F.: *Polymer*, **16**, 462 (1975)
-