

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288097

研究課題名(和文)多様な流動・変形履歴による二軸配向非晶フィルムの配向結晶化挙動に関する基礎解析

研究課題名(英文) Analysis on crystallization behaviors of bi-axially oriented films with various processing histories

研究代表者

鞠谷 雄士 (Kikutani, Takeshi)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：70153046

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000円

研究成果の概要(和文)：配向したポリエチレンテレフタレート(PET)の結晶化速度を高速DSCを用い、熱収縮の影響を除くために予備熱処理を実施する方法を用いることで、定量的に解析する手法を確立し、配向様式及び配向度と結晶化速度の関係について考察を行った。その結果、一軸配向サンプルと等二軸配向サンプルとは異なるアブラミ指数を有し、結晶化速度の温度依存性も異なる事、等二軸配向サンプルにおいて面配向の固有複屈折を用いて配向度を算出すると、同程度の配向度を有する一軸配向サンプルよりも結晶化速度が遅い傾向があることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Crystallization rate of oriented poly(ethylene terephthalate) (PET) was investigated using high-speed DSC analysis. Quantitative analysis method was established by applying pre-thermal treatment to remove thermal shrinkage. There was a difference between uni-axially oriented fibers and equi-biaxially oriented films on the Avrami index and the trend of crystallization rate to crystallization temperature. In addition, uni-axially orientation had greater effect on crystallization rate than equi-biaxially orientation in same degree of orientation if that of equi-biaxially oriented film was calculated based on intrinsic birefringence of planner orientation, 0.122.

研究分野：高分子構造・物性(含繊維)

キーワード：結晶化速度 分子配向 ポリエチレンテレフタレート 一軸配向 二軸配向

1. 研究開始当初の背景

高分子の結晶化挙動に関する研究については、融点以上で無秩序化した溶融体を初期状態とし、温度をステップ的に融点以下へ低下させた後の結晶化挙動や、これにより形成されるモルフォロジーを詳細に解析する検討が数多く行われてきた。この実験系は結晶化理論の適用という観点からは理想状態に近く、多くの研究者による精力的な検討の結果、さまざまな高分子の結晶化挙動について詳細な解析結果が蓄積されている。

一方、結晶性の高分子において、結晶の形成は強度・弾性率のような力学物性や耐熱性などの熱物性に大きな影響を与える。結晶化による流動特性の変化を考慮すると、結晶化が成形プロセスに直接影響を及ぼすという一面もある。従って、結晶化の制御技術に対する工業的な要請は極めて高い。しかしながら、実際の工業的な成形品の製造プロセスにおいては、高分子溶融体の結晶化は、流動や変形の影響の下で、また非等温下で進行することがほとんどであり、等温・等方系で測定された基礎データのみから、その挙動を予測することは不可能である。

このような背景の下で、近年、せん断流動や一軸伸長流動の履歴が結晶化に及ぼす影響に関する基礎的な検討も行われてきた¹⁾。しかしこれらの研究は、比較的温和な条件の下での結晶化によるモルフォロジーの時間発展に注目したものであり、速度論的な議論はほとんどなされていない。

ところで、近年、太陽電池パネル用バックシートの高性能化などの観点から、ポリエチレンテレフタレート (PET) などのエンジニアリングプラスチックを原料とするフィルムの高次構造・物性制御の高度化の必要性が増している。しかしながら、上述のとおり、フィルム状試料の二軸配向下での結晶化挙動についての詳細な解析結果はほとんど報告されていない。

2. 研究の目的

本研究では、二軸伸長流動あるいは二軸伸長変形が高分子の結晶化速度に及ぼす影響について定量的な解析を行うことを目的とする。実験結果は、等方場、一軸伸長場の結晶化挙動と比較しつつ検討する。

3. 研究の方法

(1) 配向サンプルの作成

研究対象の高分子としては、エンジニアリングプラスチックの中でも最も生産量が多く、産業的な波及効果が高いと考えられる PET を選定し、溶融紡糸により一軸配向繊維サンプルを、無配向フィルムの等二軸延伸により二軸配向フィルムサンプルを作成した。この時、繊維サンプルにおいては巻取速度の調整に

より、フィルムサンプルにおいては延伸倍率の調整により配向度の異なるサンプルを調整した。これらのサンプルの複屈折の測定結果を図 1 に示す。

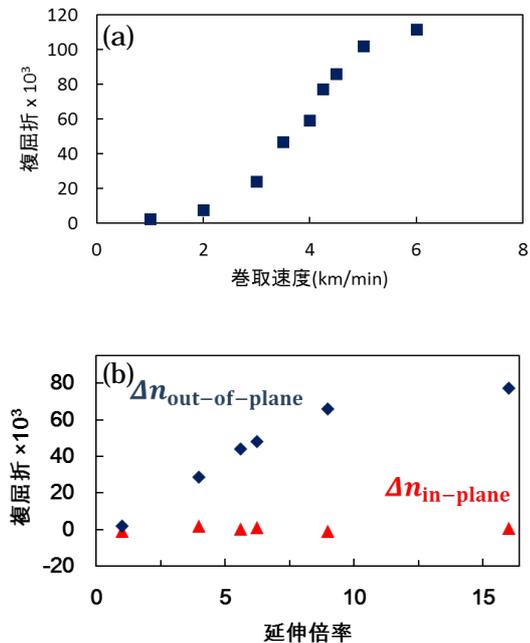


図 1 (a) 繊維及び (b) フィルムサンプルの複屈折

繊維サンプルでは巻取速度に従い複屈折が連続的に増加している。また、フィルムサンプルでは、図中赤で示した面内方向では延伸倍率にかかわらず複屈折はほぼ 0 であり、紺で示した面外複屈折のみが増加しており、等二軸配向が形成された。拡散プルの WAXD 測定の結果から、繊維サンプルにおいては巻取速度 4500 m/min 以上で、フィルムサンプルでは延伸倍率 9 倍以上で結晶からの反射が見られるようになり、サンプルの作成過程において配向の影響により配向結晶化が発生し、部分的に結晶化したサンプルであることが示された。

(2) 配向試料の結晶化挙動の測定方法の検討

配向したサンプルについて、高速 DSC (メトラー・トレド, Flush DSC 1) を用いて高速で昇温し、結晶化に伴う発熱を計測することにより結晶化挙動の解析を試みた。しかし、図 2 (a) に示すように、ガラス転移点付近で測定値に大きなノイズが発生し、結晶化挙動の正確な解析は難しかった。その原因を探るために高速 DSC 測定中のサンプルをビデオで撮影し、その形態変化を観察したところ、ガラス転移点付近で大きく収縮しており、その収縮が測定値のノイズと関連していることが判明した。この収縮はサンプルが配向していることに起因する熱収縮であると考えられる。結晶化発熱を正確に測定できる条件について様々な検討を行った結果、予め 120

まで短時間(1秒)加熱し、熱収縮を完了させておくことにより、その後の昇温において結晶化発熱を正確に測定できることを見いだした(図2(b))。

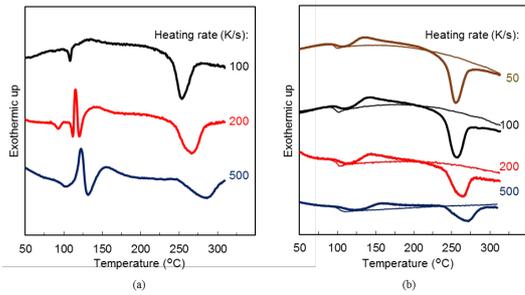


図2 延伸倍率6.25倍のフィルムサンプルの高速DSC測定結果。
(a)予備熱処理無し(b)予備熱処理有り

なお、高速DSCではなく、従来型のDSC(TA Instruments, DSC-Q100)ではサンプル作成の自由度が高く、繊維サンプルにおいてはサンプルを金属の芯に巻き付けておくことにより昇温過程での収縮を防ぐことが可能である。そこで、巻取速度3000 m/minの繊維サンプルを用い、金属の芯を用いて収縮を防いだ場合と、予備熱処理により予め収縮させた場合と、それぞれの手法で結晶化挙動の計測を行った。その結果、予備熱処理により結晶化速度が約16分の1に低下するが、それでも無配向のサンプルと比較して約7倍速い事が示された。予備熱処理後のサンプルは多少の分布はあるものの、その複屈折はほぼ0になっており、全体的な分子配向は緩和している事が示されているが、複屈折では表せない何らかの構造が緩和せずに残っており結晶化度が速くなっているものと考えられる。以上より、予備熱処理により、結晶化速度はある程度遅くなるが、それでも配向度と結晶化速度の関係について定量的な解析が可能になることが示されたので、この条件で配向サンプルの結晶化速度を評価することとした。具体的な測定メソッドを図3に示す。

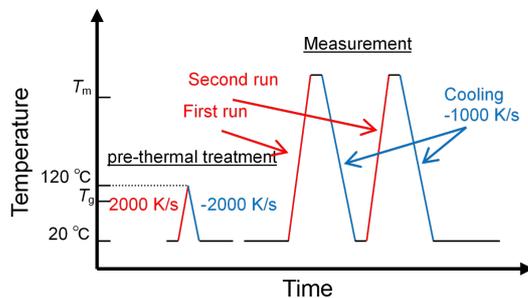


図3 高速DSCを用いた結晶化速度の測定メソッド

2000 k/sで120℃まで加熱、降温して熱収縮の影響を取り除く(予備熱処理)測定速度で融点以上まで昇温し、結晶化挙

動を測定する(1st run)
1000 k/sで-20℃まで冷却する
再び、と同じ速度で融点以上まで昇温する(2nd run)
1000 k/s冷却する

ここで、の予備熱処理後においても、配向の影響により結晶化速度は速くなっているため、50~1000 k/sという高速で昇温しても、の1st runでは結晶化と融解が観測される。ところが、ここで融点以上まで昇温したことで、配向の効果は失われ、の2nd runでは同じ昇温速度にもかかわらず結晶化も融解も観測されない。図2(b)は本メソッドに従って計測した結果になるが、各昇温速度において太線で示されているのが1st run, 細線で示されているのが2nd runになる。2nd runは結晶化も融解も示さず、非晶サンプルの熱応答を示しており、1st runと2nd runの差が結晶化・融解に伴う熱量と考えられる。高速DSCではサンプル量の少なさからベースラインの安定性が問題となるが、今回のメソッドでは非晶の2nd runをベースラインとして使用することにより、この問題を解決している。

(3) 配向試料の結晶化速度の定量解析理論

まず、様々な昇温速度で測定された結晶化挙動より昇温過程での相対結晶化度変化を求め、Ozawaの式(1)を用いてアブラミ指数 n と冷却関数 f_c を求める。

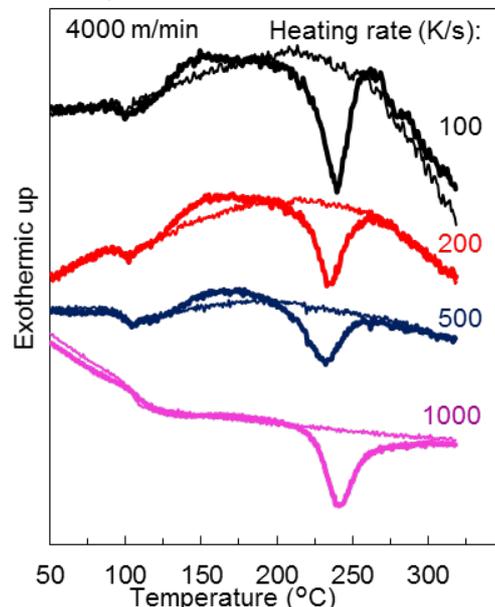
$$\log[-\ln\{1-C(t)\}] = \log \chi - n \log a \quad \dots(1)$$

さらに、Nakamura-Katayamaの式(2)を用いて、結晶化速度関数 $K(T)$ を算出した。

$$1-C(t) = \exp\left[-\int_0^t K(T(\tau))d\tau\right] \quad \dots(2)$$

高速DSC測定結果

一軸配向繊維の高速DSC測定結果の一部を図4に示す。



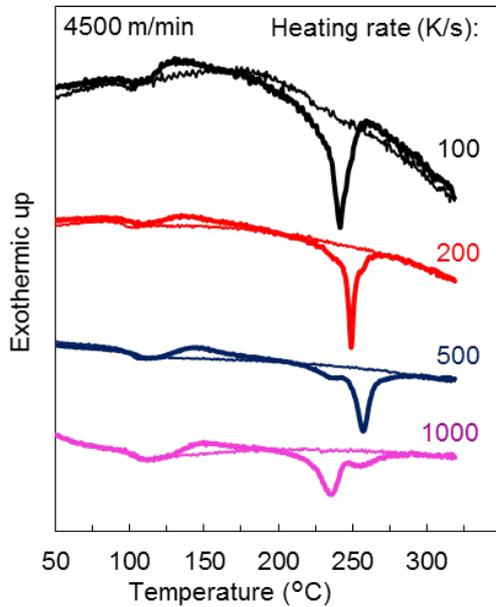


図4 一軸配向繊維サンプルの高速 DSC 測定結果

巻取速度 3000 m/min では結晶化速度が比較的遅く、高速 DSC ではなく通常の DSC の結果を用いて結晶化速度の解析を行った。また、巻取速度 4750 m/min のサンプルでは作成時に結晶化が進んでしまっていることから、DSC 測定時の結晶化量が小さく、十分な精度での測定が行えなかった。そのため、巻取速度 3000~4500 m/min のサンプルで結晶化速度の解析を行った。

また、二軸配向フィルムサンプルの高速 DSC 測定結果を図 5 に示す。延伸倍率 6.25 (2.5 × 2.5) と 9.0 (3.0 × 3.0) で結晶化速度の解析を行った。

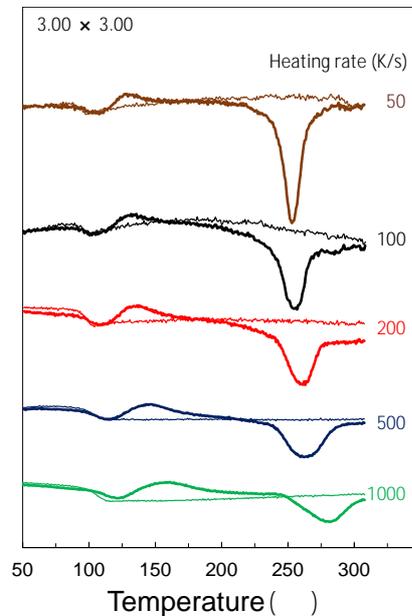
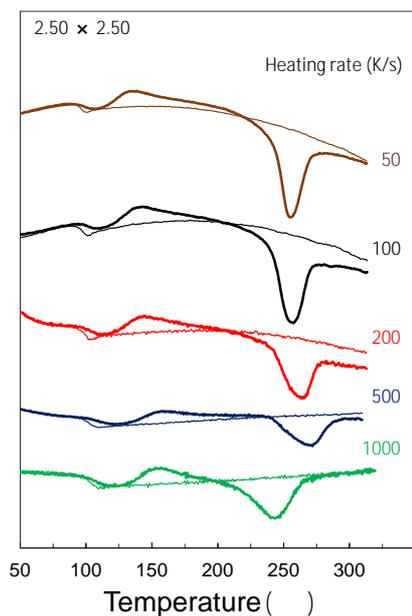


図5 二軸配向フィルムサンプルの高速 DSC 測定結果

解析結果

用いたサンプルの複屈折、配向度とアブラミ指数の計算結果を表 1 に示す。

表1 配向度とアブラミ指数

サンプル形態	作製条件 (巻取速度 or 延伸倍率)	複屈折 × 1000	配向度 (%)	アブラミ指数
繊維	1000 m/min	3	1	2.2
	3000 m/min	24	9	1.4
	4000 m/min	59	23	1.4
	4500 m/min	86	34	1.1
フィルム	未延伸	0	0	2.1
	6.25 (2.5 × 2.5)	48	39	0.5
	9.0 (3.0 × 3.0)	65	53	0.4

アブラミ指数はほぼ無配向な巻取速度 1000 m/min の繊維サンプルと未延伸のフィルムサンプルではアブラミ指数は 2.1~2.2 でほぼ等しい結果となった。両サンプル共に配向度と共にアブラミ指数が低下する傾向を示したが、繊維サンプルよりフィルムサンプルにおいてアブラミ指数はより小さくなり、0.5 以下の非常に小さな値を示した。今回の結果を通常の等温結晶化速度測定で測定されるアブラミ指数と比較して結晶成長の様式を議論することは難しいが、同様の測定方法で得られた一軸配向サンプルと二軸配向サンプルで異なった値が得られたことは、両者の結晶成長の様式に違いがあることを示している。

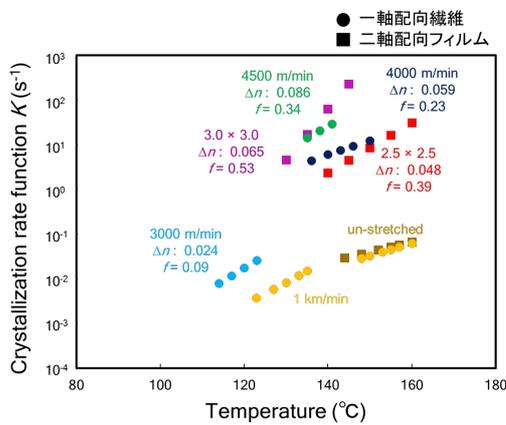


図6 配向サンプルの結晶化速度関数の計算結果

結晶化速度関数の計算結果を図6に示す。ほぼ無配向の巻取速度 1000 m/min の繊維サンプルと未延伸のフィルムサンプルではほぼ同一の結晶化速度を示した。また、配向サンプルは無配向のものと比較して高い結晶化速度を示し、配向度に従い結晶化速度は高くなった。ただし、一軸配向繊維と二軸配向フィルムの結晶化速度関数の温度依存性は互いに異なっており、二軸配向フィルムの方が結晶化速度関数の温度依存性が大きいことが明らかとなった。

また、それぞれの結晶化速度関数を 140 で比較すると、配向度 39 %と 53 %のフィルムサンプルの結晶化速度は無配向フィルムのそれぞれ 247 倍と 2584 倍となった。また、配向度 23 %と 34 %の繊維サンプルの結晶化速度は無配向繊維のそれぞれ 354 倍と 1566 倍となった。一軸配向と二軸配向を比較すると、配向度を指標として用いた場合、一軸配向の方が二軸配向より結晶化への影響が大きい結果となった。

ここで、完全配向の状態では、一軸配向では分子の方向が完全に揃っているのに対し、二軸の面配向では分子は面内には入っているものの、面内での分子の向きはランダムである。このため、固有複屈折の値も一軸配向では 0.257 と高いが、面配向では 0.122 と一軸配向の半分程度と低くなる。配向度は複屈折と固有複屈折の比で計算されることから、固有複屈折の低い面配向では配向度が高く計算される傾向がある。単純に複屈折を指標とすると複屈折 0.048 のフィルムと 0.059 の繊維、複屈折 0.065 のフィルムと 0.086 の繊維のそれぞれの結晶化速度関数が交差しており、近い複屈折のサンプルが概ね近い結晶化速度関数を示している。

以上の結果より、一軸配向および二軸配向 PET において、その結晶化速度を表す配向の指標としては、複屈折を固有複屈折で除することによって得られる配向度より複屈折そ

のものを使用する方が結晶化速度の傾向に合っていると云える。

4. 研究成果

配向した PET の結晶化速度を高速 DSC を用い、熱収縮の影響を除くために予備熱処理を実施する方法を用いることで、定量的に解析する手法を確立し、配向様式及び配向度と結晶化速度の関係について考察を行った。その結果、一軸配向サンプルと等二軸配向サンプルとは異なるアブラミ指数を有し、結晶化速度の温度依存性も異なる事、二軸配向サンプルにおいて面配向の固有複屈折を用いて配向度を算出すると、同程度の配向度を有する一軸配向サンプルよりも結晶化速度が遅い傾向があることが示された。その一方で、測定された複屈折を指標として一軸配向と二軸配向を比較した場合、複屈折と結晶化速度には一致した傾向が見られることが明らかとなった。

<引用文献>

- Y. Ogino et.al., *Polymer*, 47, 5669 (2006)
 T. Ozawa, T. Ozawa, T. Ozawa, T. Ozawa, *Polymer*, 12, 150 (1971)
 N. Nakamura, T. Watanabe and K. Katayama, *J. Appl. Polym. Sci.*, 16, 1077 (1972)
 N. Nakamura, T. Watanabe and K. Katayama, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 1031 (1973)
 T. Kanai, G. A. Campbell, FILM PROCESSING ADVANCES (2014), HANSER

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

- R. Khanum, W. Takarada, A. Aneja, T. Kikutani, Crystallization of poly(ethylene terephthalate) filaments by infusion of ethanol upon cold drawing, *Polymer*, 査読有, 59 (2015) 25-34, DOI: 10.1016/j.polymer.2014.12.071

[学会発表](計 7 件)

- S. Shibata, W. Takarada, T. Kikutani, Analysis on crystallization behavior of oriented poly(ethylene terephthalate) fibers and films, 32th PPS annual meeting, 2016.7.25~29, Lyon (France)
 柴田晟至, 宝田亘, 鞠谷雄士, 第 65 回高分子学会年次大会, 2016.5.25-27, 神戸国際会議場(岡山・神戸)
 S. Shibata, W. Takarada, T. Kikutani, Analysis on crystallization behavior of equi-biaxially stretched amorphous poly(ethylene terephthalate) films, AWPP2015, 2015.12.1~4, Singapore (Singapore)

柴田晟至, 宝田亘, 鞠谷雄士, 配向非晶ポリエチレンテレフタレートフィルムの冷結晶化挙動解析, 平成 27 年度繊維学会秋季研究発表会, 2015.10.22-23, 京都工芸繊維大学 (京都・京都)

柴田晟至, 宝田亘, 鞠谷雄士, 高速 DSC を用いた配向非晶ポリエチレンテレフタレートフィルムの結晶化挙動解析, 第 26 回成形加工学会年次大会, 2015.6.3-4, タワーホール船堀 (東京・江戸川区)

柴田晟至, 宝田亘, 鞠谷雄士, 高速 DSC を用いた配向非晶ポリエチレンテレフタレート繊維の結晶化挙動解析, 成形加工シンポジウム '14, 2014.11.6-7, 朱鷺メッセ (新潟・新潟)

S. Shibata, W. Takarada, T. Kikutani, Analysis on crystallization behavior of oriented polymers utilizing differential scanning calorimetry of high heating rate, International Symposium on Fiber Science and Technology, 2014.9.29-10.1, Tokyo (Japan)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鞠谷 雄士 (KIKUTANI, Takeshi)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：70153046

(2) 研究分担者

宝田 亘 (TAKARADA, Wataru)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：50467031

梅本 晋 (UMEMOTO, Susumu)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：90168758