

Title	成形加工を利用したポリエステル系熱可塑性エラストマーの構造制御と高性能化
Author(s)	山田, 拓海
Citation	
Issue Date	2025-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/19941
Rights	
Description	Supervisor: 山口 政之, 先端科学技術研究科, 博士

博士論文

成形加工を利用したポリエステル系
熱可塑性エラストマーの構造制御と高性能化

山田 拓海

主指導教員 山口 政之

北陸先端科学技術大学院大学

先端科学技術専攻

[マテリアルサイエンス]

令和7年3月

Improvement of mechanical properties using structure control via processing techniques for thermoplastic polyester elastomer

Takumi Yamada

Due to a recent increase in the interest in environmental issues, recyclability has been considered as the most important performance for industrial materials. Conventional elastomers like cross-linked rubbers are inevitable in many industrial fields because of their unique mechanical properties, i.e., low modulus, high heat resistance, and rubber elasticity which is the ability to recover to the original shape. However, their recyclability is poor due to the chemical cross-linking among their molecular chains. Thermoplastic elastomers (TPE) are expected as a great candidate to replace from cross-linked rubbers because of their recyclability, processability, and rubber elasticity. In particular, thermoplastic polyester elastomer (TPEE) shows the highest heat resistance and mechanical properties in the commercially available TPEs due to its multiblock structure of poly(butylene terephthalate) (PBT) hard-segments and poly(tetramethylene glycol) (PTMG) soft segments. However, the rubber elasticity of TPEE is not good enough compared with cross-linked rubbers. Therefore, they have not been used in some applications like tires and conveyor belts. Hence, I tried to improve the rubber elasticity of TPEE by processing techniques.

First, the effect of processing temperature on the structure and mechanical properties of TPEE was investigated by thermal analyses and rheology measurements. At slightly above the peak melting point, TPEE showed flow ability even though it had unmolten crystals. Also, TPEE showed characteristic rheological behaviors, i.e., marked non-Newtonian behavior at such temperature with modulus increase. Moreover, the compression-molded sample processed at the temperature showed a well-developed crystalline structure, which was confirmed by differential scanning calorimetry (DSC), wide-angle X-ray diffraction (WAXD), small-angle X-ray scattering (SAXS), dynamic mechanical analyses, and transmission electron microscopy. Considering these rheological behaviors, it can be summarized that this drastic structural change was caused by the melt memory effect, which is the strong crystallization effect promoted by the unmolten crystals. According to the remarkable phase separation by the melt memory effect, the tensile properties and rubber elasticity at a constant stress of TPEE were improved. These results suggest that the rubber elasticity of TPEE can be controlled by the modification of phase-separated structure using processing techniques.

Considering the industrial applications of TPEE, the effect of melt memory on the extrusion and drawing process was also examined. At slightly above the melting point, TPEE showed prolonged relaxation time, which was detected by the linear viscoelasticity measurement. Also, the extruded strand showed a higher swell ratio and drawdown force, i.e., the force needed to stretch a molten strand. These results suggested that the unmolten crystals acted as crosslink points of a network structure in TPEE. Also, the strand extruded with the melt memory effect showed an apparent orientation which is confirmed by the polarized optical microscope, 2D-WAXD, 2D-SAXS, and Raman spectroscopy. The orientation was promoted by the prolonged relaxation time and increase in crystallization rate due to the melt memory effect. More interestingly, the oriented structure was anomalous, i.e., the crystalline chains oriented perpendicular to the drawing direction although the amorphous chains oriented to the drawing direction. Because of a fibrous shape of TPEE lamellae, the unique cross-orientation structure was generated. In other words, the crystal lamellae oriented to the flow direction due to hydrodynamic force at the capillary extrusion. These unique oriented strands showed improved mechanical properties because of their orientation and well-developed crystals.

Finally, the technique to modify the melt memory effect of TPEE was examined. In actual processing operations, the processing temperature is not constant. To widen the applicable temperature range of the melt memory effect, therefore, a small amount of PBT was mixed. Pure TPEE showed the melt memory effect 15 °C above the peak melting point. In contrast, the TPEE/PBT blend showed such effect 30 °C above the peak melting point. Considering that the melting point of PBT is higher than that of TPEE, this modification was caused by the co-crystallization of TPEE and PBT. The compression-molded films of the TPEE/PBT blend showed well-developed crystalline structure and favorable mechanical properties in a wide temperature range by the PBT crystals. In the extrusion process, the effect was more apparent because of the oriented structure generated by the melt memory effect. This technique is expected to be employed as a practical method using the melt memory effect in industry.

Keywords: Thermoplastic polyester elastomer, Rubber elasticity, Melt memory effect, Orientation, Polymer blend

序文

持続可能な社会への適用に向けリサイクル性やプロセス効率の向上が求められるエラストマー材料において、熱可塑性エラストマーへの期待は大きく、従来以上に普及ニーズが高まっている。既に日用品や玩具などでの利用は架橋ゴム代替材料としての展開が着実に進んでいる。一方でタイヤに代表される耐熱性、耐疲労性が求められる用途では、熱可塑性エラストマーの性能不足により適用が難しいことが認識されている。しかしながら熱可塑性エラストマーの持つ構造因子は多様であり、開発から半世紀以上の時を経た現代でも、その限界性能は誰も見い出せていない状況である。

本論文では結晶性のポリエステル系熱可塑性エラストマーにおいて、成形加工条件の影響について検討し、特に溶け残りの結晶による結晶化促進効果、即ちメルトメモリー効果を用いた構造制御及び力学物性改質の手法について述べる。本論文が、熱可塑性エラストマーの普及拡大の一助となり、環境課題の解決に少しでも役立つこととなれば幸いである。

山田 拓海

目次

第1章 序論.....	1
1-1 エラストマー.....	1
1-2 架橋ゴムと熱可塑性エラストマー.....	2
1-3 熱可塑性エラストマーの課題.....	4
1-4 ポリエステル系熱可塑性エラストマー(TPEE).....	6
1-5 高分子の成形加工.....	8
1-6 成形加工条件と高分子の構造及び力学物性.....	10
1-6-1 結晶構造と成形加工条件.....	10
1-6-2 相溶性と成形加工条件.....	12
1-7 研究目的.....	14
1-8 本論文の構成.....	15
参考文献.....	17
第2章 成形加工条件による TPEE のゴム弾性改質.....	19
2-1 緒言.....	19
2-1-1 ゴム弾性.....	19
2-1-2 TPEE のゴム弾性の改質.....	20
2-1-3 成形加工温度が熱可塑性エラストマーの相分離構造へ及ぼす影響.....	21
2-1-4 目的.....	23
2-2 実験.....	23
2-2-1 試料作製.....	23
2-2-2 測定.....	25
2-3 結果と考察.....	28

2-3-1 溶融特性把握	28
2-3-1-1 示差走査熱量測定による結晶融解ピークの評価	28
2-3-1-2 定常流せん断粘度	29
2-3-1-3 動的せん断弾性率の周波数依存性	30
2-3-1-4 動的せん断弾性率の時間成長曲線	32
2-3-2 成形フィルムの構造評価	33
2-3-2-1 示差走査熱量測定による結晶化度評価	33
2-3-2-2 動的引張弾性率の温度依存性	34
2-3-2-3 広角 X 線回折	35
2-3-2-4 小角 X 線散乱	36
2-3-2-5 透過型電子顕微鏡による観察	37
2-3-3 成形フィルムの力学物性評価	38
2-3-3-1 引張特性	38
2-3-3-2 引張永久歪	40
2-4 結言	41
2-5 参考文献	42
第 3 章 押出成形体の構造及び力学物性に及ぼすメルトメモリー効果の影響	45
3-1 緒言	45
3-1-1 高分子の流動特性と成形加工性	45
3-1-2 配向構造の利用	46
3-1-3 高分子の配向結晶化	47
3-1-4 TPEE の流動場での結晶化挙動に関する研究	48
3-1-5 目的	49
3-2 実験	50

3-2-1 試料作製.....	50
3-2-2 測定.....	51
3-3 結果と考察.....	55
3-3-1 熱特性・溶融レオロジー特性の評価.....	55
3-3-1-1 熱分析によるメルトメモリー効果の評価.....	55
3-3-1-2 動的せん断弾性率の周波数依存性.....	56
3-3-1-3 応力緩和特性.....	57
3-3-1-4 せん断応力及び第一法線応力差の時間成長曲線.....	58
3-3-1-5 定常流せん断応力及び第一法線応力差のせん断速度依存性.....	59
3-3-2 キャピラリーレオメーターによる押出加工特性の評価.....	60
3-3-3 延伸比5倍で成形したストランドの構造評価.....	61
3-3-3-1 偏光顕微鏡による配向評価.....	61
3-3-3-2 示差走査熱量測定によるストランドの結晶化度評価.....	63
3-3-3-3 広角 X 線回折.....	63
3-3-3-4 小角 X 線散乱.....	67
3-3-3-5 ラマン分光測定.....	68
3-3-4 延伸比5倍で成形したストランドの力学物性評価.....	70
3-3-4-1 引張特性.....	70
3-3-4-2 動的引張弾性率の温度依存性.....	72
3-4 結言.....	73
3-5 参考文献.....	74
第4章 ポリブチレンテレフタレート(PBT)ブレンドによるメルトメモリー効果の改質.....	77
4-1 緒言.....	77
4-1-1 成形加工中の温度揺らぎについて.....	77

4-1-2 副資材としてのポリマーブレンド	77
4-1-3 結晶性高分子の共結晶化	78
4-1-4 目的	79
4-2 実験	80
4-2-1 試料作製	80
4-2-2 測定	81
4-3 結果と考察	84
4-3-1 TPEE のハードセグメント比率、および PBT ブレンド比率の影響	84
4-3-1-1 示差走査熱量測定	84
4-3-1-2 動的せん断弾性率の時間成長曲線	86
4-3-1-3 原子間力顕微鏡によるモルフォロジー観察	88
4-3-1-4 応力緩和特性	89
4-3-2 TPE53/PBT (95/5)の溶融特性の詳細解析	90
4-3-2-1 熱分析によるメルトメモリー効果の評価	90
4-3-2-2 動的せん断弾性率の周波数依存性	92
4-3-2-3 定常流せん断粘度	94
4-3-3 圧縮成形したフィルムの構造解析及び力学物性評価	95
4-3-3-1 示差走査熱量測定	95
4-3-3-2 広角 X 線回折	96
4-3-3-3 小角 X 線散乱	97
4-3-3-4 引張特性	98
4-3-3-5 引張残留歪	98
4-3-4 延伸比 5 倍で成形したストランドの構造解析および力学物性評価	100
4-3-4-1 示差走査熱量測定	100

4-3-4-2 広角 X 線回折	101
4-3-4-3 小角 X 線散乱	102
4-3-4-4 引張特性	103
4-3-4-5 動的引張弾性率の温度依存性	104
4-3-4-6 引張残留歪	105
4-4 結言	106
4-5 参考文献	107
第 5 章 総括	109
5-1 業績	113
5-2 謝辞	115

第1章 序論

1-1 エラストマー

高分子は金属、セラミックスと並ぶ三大工業材料であり、近代産業に欠くことのできない重要材料として位置づけられている。数万以上の分子量をもつ分子鎖同士が相互作用することで、絡み合いや結晶構造、架橋の形成など様々な構造を取り、顕著な粘弾性特性を代表とする独特の力学物性を発現する。中でもエラストマーと呼ばれる物質は他の高分子材料とは一線を画す優れた変形特性を示す。

Figure 1-1 に代表的なエラストマーである架橋ゴムと他材料との力学物性の違いを示す。エラストマーの定義は明確には決められていないが、①低弾性率である、②数 100%の大変形が可能、③変形後に除荷すると元の長さに戻る、という3つの要素を持つことが目安とされている¹⁾。特に元に戻るという特徴は、ゴム弾性と呼ばれる特性であり、架橋ゴムなどは数 100%の変形を与えた場合でもある程度元の長さに戻ることができる。このような優れた変形特性から、例えばタイヤ、シール部材、フレキシブルなチューブなどの工業部材から、玩具や輪ゴムなどの日用品まで、様々な分野でエラストマー製品は我々の生活を支えている。

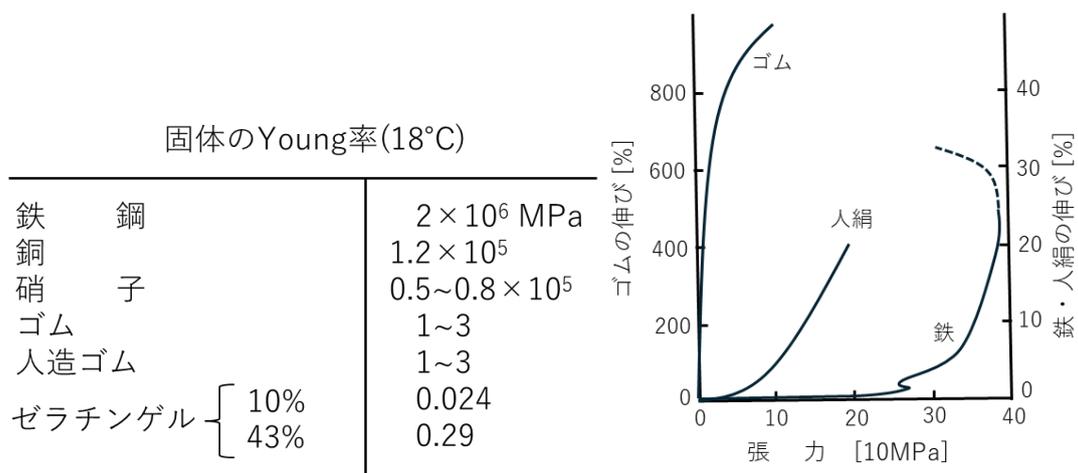


Figure 1-1. 種々の材料に対する架橋ゴムの力学物性²⁾

1-2 架橋ゴムと熱可塑性エラストマー

ゴムのエラストマーとしての利用の歴史は古く、15世紀において天然ゴムの樹液から作製されたゴムボールでハイチ島の原住民が遊んでいるのをコロンブスが報告したことが最初の記録として知られている³⁾。その後、消しゴムや防水布など生ゴムのままいくつかの用途への適用もなされたが、最もその利用が拡大されたのは1839年のCharles Goodyearによる加硫の発明が発端である⁴⁾。天然ゴムなどの超高分子材料は生ゴムでもわずかに歪回復性を示すことは知られていたが、架橋がないと非回復性の歪が大きく、高温での使用もできない材料であった。これを解決した手段が硫黄による架橋構造形成、即ち加硫技術である。ゴムの有する二重結合を硫黄で橋掛けすることにより、流動を抑制し弾性を向上する効果があることが判明した。この発明によりゴムは架橋して使用されることが当たり前になった。

近年、環境問題への意識の高まりによりマテリアルに対する要求特性として、リサイクル性を代表とする環境特性が求められているが、この点において架橋ゴムは大きな課題を抱えている。まず、架橋を形成するには化学反応を伴うため、成形に時間がかかる。そのためプロセスで必要とするエネルギーが大きい。また、架橋構造を有するためにリサイクルが困難である。最近の研究では架橋ゴム中の架橋構造の選択的な除去反応、即ち脱硫技術によるリサイクルの研究も推進されているが⁵⁻⁷⁾、実用的にはプロセスコストや品質の観点で課題があり、普及には至っていない。

このような架橋ゴムの課題を根本的に解決する新たなエラストマーとして期待されている材料が、熱可塑性エラストマー(Thermoplastic elastomer : TPE)である。架橋ゴムと代表的な TPE の構造の比較を Figure 1-2 に示す。

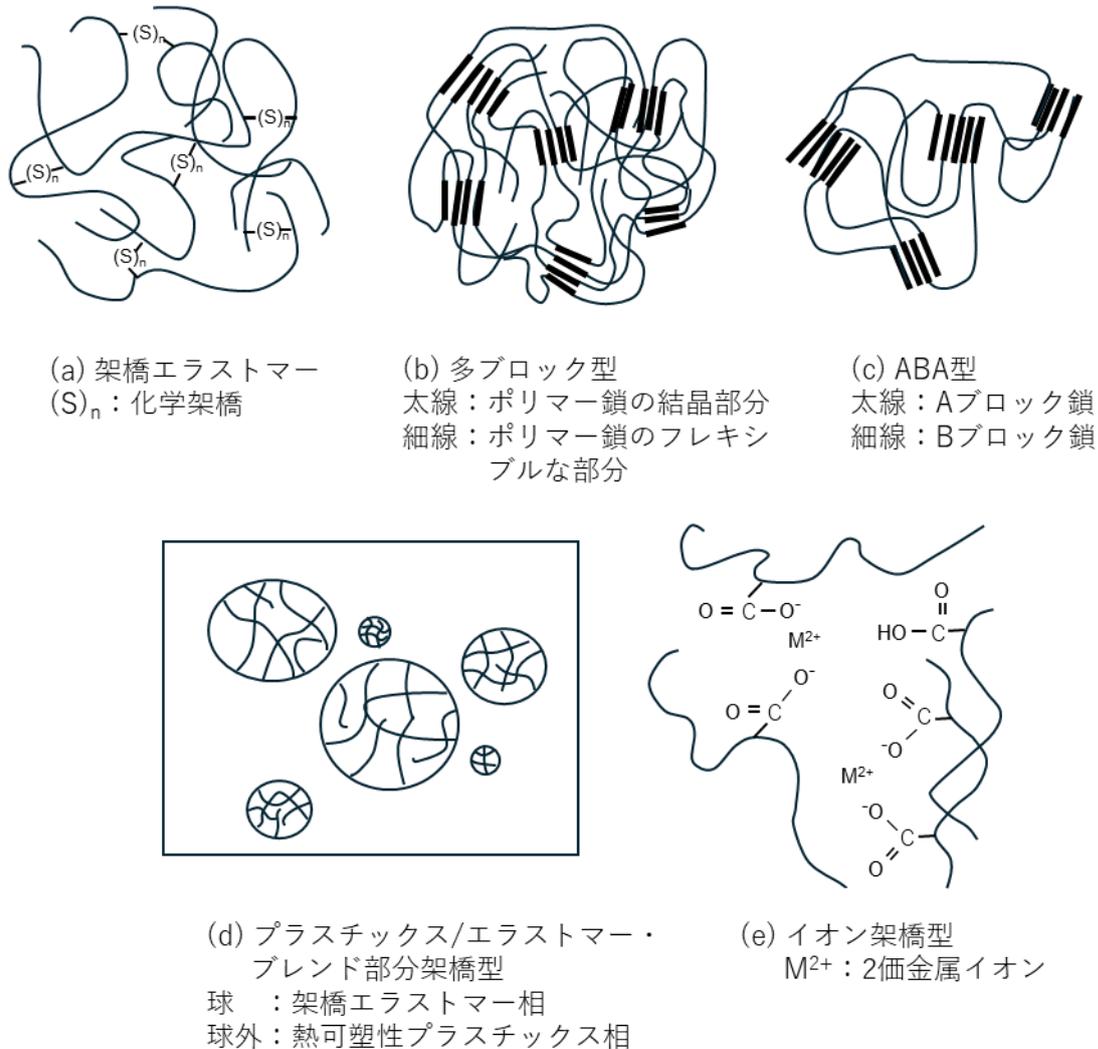


Figure 1-2. 架橋ゴムと代表的な熱可塑性エラストマーの構造の比較⁸⁾

TPE は化学結合による架橋構造はなく、架橋ゴムのような高い歪回復性、即ちゴム弾性を示す。この特性は 2 つの独立した機能を示す構造を系内に含有させることにより達成されている。1つ目はソフトセグメントと呼ばれる部分であり、ガラス転移温度が室温以下でゴム状態の材料である。エラストマーとしての特徴である大変形、高弾性という特徴は主にこ

のソフトセグメントが担っている。2つ目はハードセグメントと呼ばれる部分であり、室温以上の温度でガラス状態を形成する非晶性材料、もしくは結晶性材料などにより構成されている。このハードセグメントが凝集構造を形成し、物理的な架橋点としてふるまうことにより、変形を与えた際の流動を抑制する。そのため、未加硫ゴムで生じるような塑性変形を抑制することが可能となる。さらにこのハードセグメントは架橋ゴムのような化学結合ではなく、分子間相互作用によるものであるため、加熱により凝集力が大きく低下する。そのためリサイクルが可能となる。また、温度に依存して形成される物理架橋は化学反応で形成される化学架橋よりも速やかに形成されるため、生産性に優れプロセスエネルギーが低いという利点を有する。以上のように TPE は架橋ゴムの課題である低リサイクル性、高プロセスエネルギーを解決する代替材料として利用拡大が期待されている。

なお TPE の中でもハードセグメントとソフトセグメントの形態に応じて様々な種類が存在する。最も一般的な TPE は多ブロック、もしくは A-B-A(トリブロック)タイプのコポリマー型 TPE であり、各セグメントは共重合され1つの分子内に共存する。また、イオン架橋型と呼ばれる TPE はカルボン酸イオンなどの官能基と金属イオンなどとの相互作用を疑似架橋点として導入している。主にオレフィン系のポリマーを用いて、硬質な海相とエラストマー状態の島相からなるポリマーブレンド型の TPE なども開発されている。更にこのブレンド系 TPE では島相であるエラストマーのみを架橋することで、成形加工性を維持しつつ部分的な架橋構造を導入した動的架橋型熱可塑性エラストマー(TPV)と呼ばれる技術が開発され、耐クリープ性などにより優れたブレンド型 TPE として利用されている。

1-3 熱可塑性エラストマーの課題

TPE はリサイクル性に優れる、低プロセスエネルギーという観点でメリットを有し、従来の架橋ゴム代替として利用が拡大している。特にシール材、履物、玩具など使用温度が室温領域で負荷応力の小さな製品においては、ゴム弾性に優れ低コストであるスチレン系 TPE

を代表に架橋ゴムからの置き換えが進みつつある。また TPE は従来製品の要求を満たしつつ、架橋薬品が添加されていないため低毒性、カーボンを使用しなくても高強度が発現できるため着色が容易など、従来の架橋ゴムでは達成できない特性を実現可能な点でも需要が高い。しかしながらタイヤ、ゴムベルトをはじめとする使用時の負荷が大きく、高温で使用する製品群においては、未だ TPE の適用は困難なのが実態である。Figure 1-3 に TPE の弾性率の温度依存性、および主要な TPE の軟化温度の一覧を示す。前述の通り TPE はリサイクルを可能にするべく、架橋点が物理的な相互作用で構成されている。そのため、ハードセグメントのガラス転移温度、もしくは融点付近の温度に耐熱性は制限されてしまう。使用するハードセグメントの種類により TPE の耐熱性は異なるが、市販の TPE では軟化温度の上限は 160 °C 程度であり、架橋ゴムに比べると耐熱性は不十分である。また、一般に TPE の耐熱性を向上させようとする、物理的な架橋成分として作用するハードセグメントの割合を増やす必要がある。その場合、エラストマーとして作用するソフトセグメントの割合が減少するために、引っ張って元に戻る特性、即ちゴム弾性が低下してしまう。このような二律背反から、現時点では高負荷領域で利用される架橋ゴムは TPE への置き換えが進んでいない。

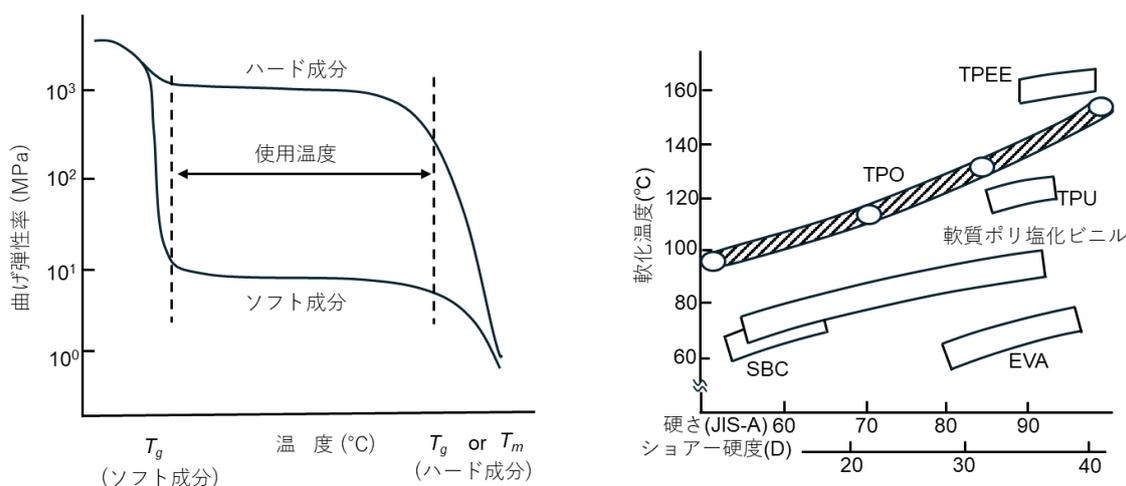


Figure 1-3. TPE の弾性率の温度依存性⁹⁾、および主要な TPE の軟化温度¹⁰⁾

1-4 ポリエステル系熱可塑性エラストマー

ポリエステル系熱可塑性エラストマー(Thermoplastic polyester elastomer: TPEE)は市販の TPE の中でも最も耐熱性に優れる TPE である。Figure 1-4 に代表的な TPEE の構造例を示す。ハードセグメントには主に芳香族ポリエステルであるポリブチレンテレフタレート (PBT)が用いられ、ソフトセグメントにはポリテトラメチレングリコール(PTMG)が使用される。TPEE はこれらのセグメントが数千程度の分子量の多ブロックで繋がられた、多ブロック型の TPE である。

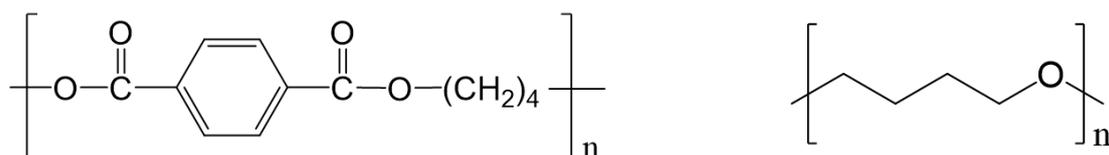


Figure 1-4. 代表的な TPEE の分子構造¹⁹⁾

TPEE の歴史として、1967年に西村らが PBT と PTMG を共重合したポリマーが弾性繊維として有効であることを最初に報告している¹¹⁾。その後、1972年に Dupont 社と東洋紡績が製品開発し、それぞれ「HYTREL」、「ペルプレン」として市場にエンジニアリングエラストマーの第一号として登場した¹⁰⁾。主にジメチルテレフタレート、1,4-ブタンジオール、PTMGにより合成される溶融エステル交換法が用いられるが、ジメチルテレフタレートの代わりにテレフタル酸を用いる直接重合法も可能である¹²⁾。

ハードセグメントに用いられる PBT は芳香族環の強い凝集力により融点が 223 °C ~230 °Cと高く^{13,14)}、マルチブロック化により融点は低下するものの TPEE も 200 °C付近の融点を示し¹⁵⁾、後発のエンジニアリングエラストマーであるポリアミド系 TPE などと比べても高い耐熱性を示す。また、PBT はエンジニアリングプラスチックの中ではポリアセタールに次いで結晶化速度が速い¹⁶⁾。そのため、TPEE の結晶化速度も速く、成形サイクルを短くすることが可能となり、プロセスコストを削減することができる。

一方、ソフトセグメントに用いられる PTMG のガラス転移温度は約-100 °C と非常に低い¹⁷⁾。TPEE ではこのソフトセグメントが分子量数千単位のブロックで導入されることにより、室温以下の領域にガラス転移温度を持つ。そのため、低温から高温まで幅広い温度範囲でエラストマー特性を示すことが可能となる¹⁵⁾。

以上のように TPEE は比較的高い耐熱性、低プロセスコスト、使用可能な温度範囲が広いという特徴から、等速ジョイントブーツ、ホースなど負荷の高い用途で架橋ゴムの置き換えとして利用されており、2002 年度における需要量は 8 千トンであったものの、2008 年度には 1.2 万トンと増加傾向にある¹⁸⁾。しかしながら未だタイヤやゴムベルトなど、優れたゴム弾性や耐熱性が求められる領域での架橋ゴムからの置き換えは進んでおらず、スチレン系 TPE などと比べると需要量も圧倒的に少ない。

1-5 高分子の成形加工

高分子の成形加工は主に熱を加えて溶融する、流して賦形する、冷やして固めるという3つのプロセスで構成されている。高分子材料評価で用いられる圧縮成形法と実際のプロセスで用いられる押出成形法について、以下に簡単に示す。

圧縮成形はシンプルに熱を与えて流動性を付与したプラスチックを型に流し込んで成形した後、冷却して固めることで成形品を得る方法である。実際の成形加工の現場ではプロセスサイクルの短縮が困難である、モールドを一品一様で準備しなければならないというデメリットから使用されることは少ない。しかしながら他の成形法で生じる流動の影響がほぼないため、成形のパラメータは溶融温度、圧力、冷却温度と非常にシンプルであり理解しやすい。そのため、高分子の特性を研究する場合にはまずは圧縮成形した試験片を評価するのが一般的である。

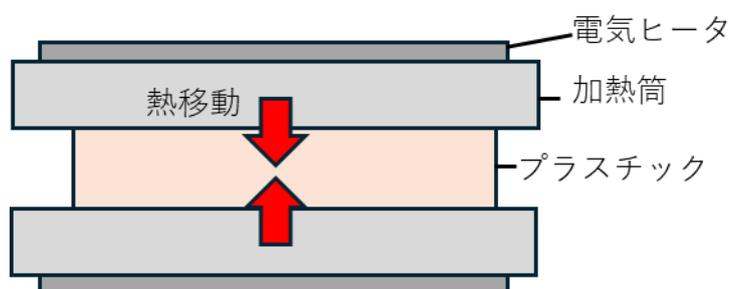


Figure 1-5. 圧縮成形のイメージ図²⁰⁾

押出成形では Figure 1-6 のようなスクリー型（スクリュー型）の押出機を用いる。原料となるポリマーペレットをホッパーから投入し、スクリー部に噛み込ませる。スクリーはホッパー側からダイ側にかけて温度が高くなるような設定で加熱されており、ペレットは供給部、圧縮部、計量部とシリンダー内を進むにつれて溶融する。最終的にダイ部では溶融した高分子がダイの形で吐出される。押出成形ではこのダイの形状を製品の形状にすることにより、フィルムや繊維、ホースなどを高い生産性で作ることが可能である。圧縮成形と異なり押出成形では流動しながら製品を形作るため、得られる成形体には分子の配向が存在する。そのため、押出成形での製品作製には押出速度、延伸倍率、といったパラメータの影響を考慮する必要がある。押出成形に限らず高分子の工業利用においては、溶融特性を各種レオロジー評価や熱分析を通じて理解し、その加工性や成形品の構造及び力学物性への影響を把握することが重要となる。

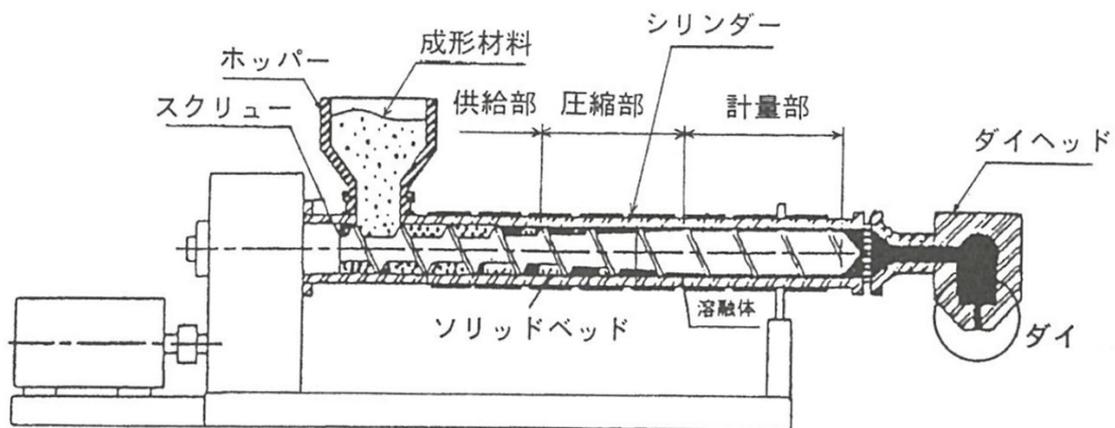


Figure 1-6. 押出成形のイメージ図²¹⁾

1-6 成形加工条件と高分子の構造及び力学物性

高分子はモノマーの種類、分子量、結合様式の違い(コンフィギュレーション)といった多様な一次構造があるが、結晶や凝集構造などの高次構造は更に複雑であり、高分子の力学物性に影響を及ぼす。また異種高分子同士のブレンドにおいては、各高分子の存在形態に加えて高分子間の相溶状態も重要な構造因子となる。これらの高分子の構造は成形時の加工条件の影響を受けて形成される。

1-6-1 結晶構造と成形加工条件

高分子の結晶は、結晶格子、ラメラ晶、球晶と階層構造によって構成されている。更に細かく分類すると、結晶格子の種類、配向の有無、結晶層の厚み、結晶化度など、数多くのパラメータが存在するため、非晶性高分子に比べると非常に複雑な構造体であると言える。

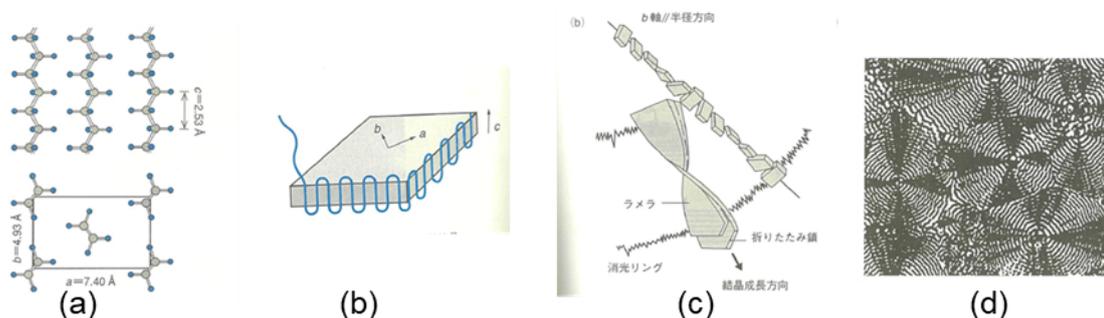


Figure 1-7. 結晶性高分子が形成する階層構造²²⁾, (a) 結晶格子, (b) 分子鎖折り畳み結晶, (c) 球晶中でのラメラのねじれ構造, (d) 球晶

高分子の結晶化現象は結晶核が生じる一次核形成、および形成した核が成長する二次核形成の2つの過程で進行する。なお一次核形成については高分子鎖が自ら初期結晶を生成して生じる均一核形成と、結晶核剤などの不純物を核として生じる不均一核形成の2種類が存在する。

一次核形成速度 I は結晶核形成に必要な臨界核形成自由エネルギー $\Delta\phi_1^*$ と融体中の分子

が結晶格子に組み込まれるまでの過程において分子鎖が輸送されるために必要な自由エネルギー ΔE_1 で整理することができ、Turnbull-Fisher によって導かれた以下の式(1-1)で表される²³⁾。ここで、 I_0 は定数、 K_1 は核形成因子と呼ばれるパラメータ、 T_m^0 は平衡融点、 ΔT は過冷却度である。

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_1}{RT} - \frac{\Delta \phi_1^*}{RT}\right) = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_1}{RT} - \frac{K_1 T_m^{02}}{RT \Delta T^2}\right) \quad (1-1)$$

一方、二次核形成速度 G については、臨界結晶核の形成エネルギー $\Delta \phi_2^*$ と分子鎖拡散のエネルギー ΔE_2 の和で表されるエネルギー障壁を乗り越える速度で整理でき、Lauritzen-Hoffman の解析によって導かれた以下の式(1-2)で与えられる²⁴⁾。ここで G_0 は定数、 K_2 は核形成因子である。

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_2}{RT} - \frac{\Delta \phi_2^*}{RT}\right) = G_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_2}{RT} - \frac{K_2 T_m^0}{RT \Delta T}\right) \quad (1-2)$$

一次核形成速度及び二次核形成速度はどちらも溶融温度が低下し、過冷却度が増加することにより増大する。一方で溶融温度が低下すると分子運動性も低下するため、 I, G ともある点で極大値を迎え、結晶化温度に対して釣り鐘状の依存性を示す。実際の結晶化では一次核形成と二次核形成の足し合わせとして、全結晶化速度 k が観測される(Figure 1-8)。以上のことから成形加工条件、特に熱履歴は結晶性高分子の高次構造に大きな影響を及ぼすパラメータとなる。

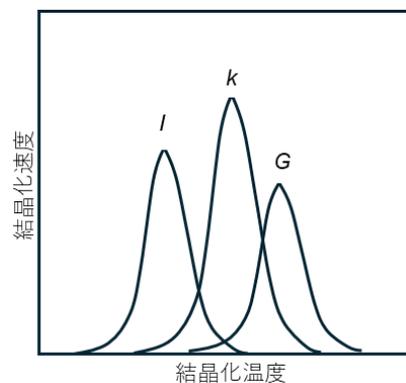


Figure 1-8. 一次核形成速度 I 、結晶成長速度 G 、全結晶化速度 k の結晶化温度依存性²⁵⁾

1-6-2 相溶性と成形加工条件

高分子は異種高分子の互いのメリットを生かすため、ポリマーブレンドとして使用されるケースが数多く存在する。異なる高分子が化学結合している共重合分子、即ちコポリマーもブレンド系の1つとみなされることがある。高分子に限らず物質の相溶性は Gibbs の自由エネルギー変化 ΔG_m (式(1-3))によって決定される。

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1-3)$$

ここで ΔH_m は混合によるエンタルピー変化、 T は絶対温度、 ΔS_m は混合によるエントロピー変化を示す。 ΔG_m が負の場合、系は相溶し、 ΔG_m が正の場合、系は相分離する。高分子ブレンドにおける相溶性については式(1-4)の Flory-Huggins の式^{26,27)}でさらに詳細な解釈がなされている。

$$\frac{\Delta G_m}{RT(V/V_r)} = \frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \quad (1-4)$$

ここで R は気体定数、 V は総体積、 V_r はセグメントのモル体積、 ϕ_i は i 成分の体積分率、 r_i は高分子鎖あたりのセグメント数、 χ_{12} は相互作用パラメータである。式(1-4)において、 r_i は高分子では非常に大きな値となるため、近似的に右辺第1項、2項はゼロとみなすことができ、相溶性は右辺第3項に依存する。

$$\chi_{12} = \frac{V_r}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1-5)$$

式(1-4)の右辺第3項の相互作用パラメータは式(1-5)に示したように温度 T 、体積分率 ϕ 、溶解度パラメータ δ ²⁸⁾により大まかに決定される。

成形加工条件はポリマーブレンドの相溶性にも影響を及ぼす。式(1-5)で述べたように、ポリマーブレンドの相溶性の指標である χ パラメータは、古典論では相互作用項として温度の逆数に比例する。これにより χ パラメータの絶対値が変化し、ポリマーブレンドの相溶性に影響を及ぼす。なお、実際には χ パラメータの値を決定づけるもうひとつの因子である自由体積項も温度依存性を示すため、温度上昇と共に相溶性を示す場合(UCST型²⁹⁻³¹)と、逆に相溶性を失う場合(LCST型^{32,33})も報告されている。このように、実際の成形加工においては温度に依存して相溶状態が変化する。

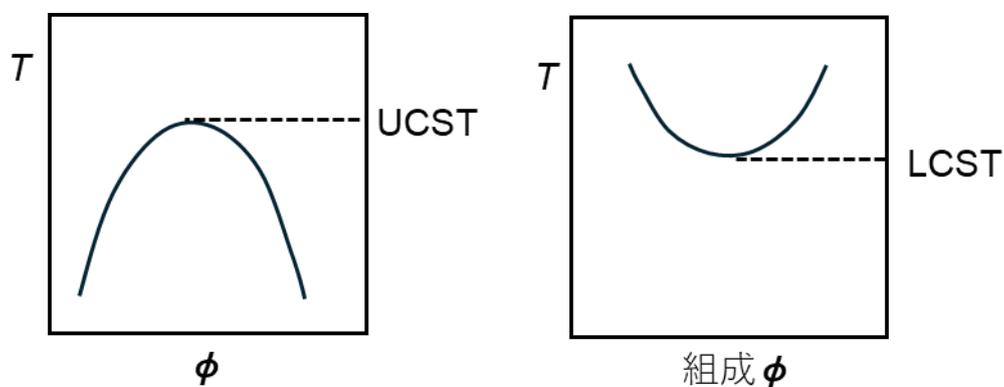


Figure 1-9. UCST 型の相図(左)と LCST 型の相図(右)³⁴

1-7 研究目的

高分子は構造を制御することによりその力学物性をドラスティックに変化させることができるため、1つの材料で多種多様な用途に利用することができる。特に成形加工を利用した構造制御は一次構造の類似した他の高分子にも応用することができ、汎用性の高いアプローチとなる。そのため、成形加工条件が各高分子の構造・力学物性に及ぼす影響を解明することは、工業利用の拡大において必要不可欠な取り組みである。TPEEは結晶性かつ多ブロック型のコポリマーという複雑な構造を有するため、市場への登場から半世紀以上の時が流れた現代でも、成形加工条件と構造及び力学物性の関係が解明されていない。言い換えればTPEEの限界性能は未だ見い出せていない状況である。

高分子の成形加工条件としては温度、即ち熱履歴は結晶構造形成や相分離に影響を及ぼす最も重要なパラメータである。本研究では熱履歴を中心とした成形加工条件がTPEEの高次構造の形成及び力学物性、中でもゴム弾性に与える影響について、熔融時の構造変化を踏まえながら詳細に解明する。また、熔融構造の異なる状態で押出成形を行い、熔融構造の差が流動場で示すレオロジー特性、および成形品の構造に与える影響を調べる。更に実際の高分子の工業利用ではポリマーブレンドも力学物性の有効な制御手法である。ポリマーブレンド系で熱履歴が流動特性、および成形品の構造と力学物性に与える影響を解明し、TPEEの力学物性を向上する実用的な技術を提案する。

1-8 本論文の構成

本論文は以下の章から構成されている。各章の概要を簡単にまとめる。

第1章 序論 (本章)

第2章 成形加工条件による TPEE のゴム弾性改質

温度に依存した TPEE の溶融状態の差について、レオロジー測定、熱分析などにより評価した。融点付近の溶融温度では、一部の結晶が融解せず存在しているにもかかわらず、全体としては流動性を示す特殊な状態を形成した。更にこの温度から冷却した試料は溶け残った結晶に伴う結晶化促進効果、即ちメルトメモリー効果を示した。メルトメモリー効果を伴って成形した試料はその高い結晶化促進効果により、長周期の大きい発達したラメラ構造を形成し、ゴム弾性、耐熱性が向上した。さらに本現象は溶け残り結晶のアニール処理を行うことでより顕著な効果が観測された。

第3章 押出成形体の構造及び力学物性に及ぼすメルトメモリー効果の影響

溶け残り結晶が存在する温度とそれ以上の温度での溶融特性および結晶化挙動について、レオロジー特性と熱分析で詳細に比較した。溶け残り結晶が存在する温度では、流動時に結晶がネットワークとして作用することで、応力緩和の抑制やドロダウン力の向上が確認された。また、この温度で押出成形を行うと溶け残り結晶による結晶化促進効果に伴い、配向構造の形成が促進された。更に、通常の延伸処理では発生しない、結晶と非晶の分子鎖が異なる向きに配向した特殊な構造が形成されることを確認した。

第4章 ポリブチレンテレフタレートブレンドによるメルトメモリー効果の改質

メルトメモリー効果は融点付近の狭い温度範囲でしか観測されず、実際のプロセスへの適用は困難である。そこで適用可能な温度範囲拡大のため、TPEE と共結晶化が可能でかつ融点の高い PBT ホモポリマーを少量添加し、メルトメモリー効果の改質を検討した。PBT を少量加えた TPEE は PBT の結晶融点付近である 230 °Cまでメルトメモリー効果を示し、

TPEE のみの場合よりも高い温度まで結晶化促進効果が観測された。また PBT ブレンドにおいても溶け残り結晶の存在する温度ではメルトメモリー効果による配向構造の形成が生じ、結晶と非晶の分子鎖が垂直方向に向いた特殊配向を形成した。更に本手法で得た押出成形品はゴム弾性、耐熱性が向上した。

第 5 章 総括

参考文献

- 1) 尾崎邦宏, 日本ゴム協会誌, **64**, (1991) 532–539.
- 2) 久保亮五, ゴム弾性[初版復刻版], 裳華房, 1996.
- 3) こうじや信三, 天然ゴムの歴史: ヘベア樹の世界一周オデッセイから「交通化社会」へ, 京都大学学術出版会, 2013.
- 4) 日本ゴム協会, ゴム技術入門, 丸善株式会社, 2004.
- 5) 毛利誠, 佐藤紀夫, 岡本浩孝, 松下光正, 本多秀亘, 中島克己, 竹内勝政, 鈴木康之, 大脇雅夫, 日本ゴム協会誌, **72**, (1999) 283–287.
- 6) L. Asaro, M. Gratton, S. Seghar, N. Aït Hocine, *Resour. Conserv. Recycl.*, **133**, (2018) 250–262.
- 7) R. Saputra, R. Walvekar, M. Khalid, N.M. Mubarak, M. Sillanpää, *Chemosphere*, **265**, (2021).
- 8) 秋葉光雄, 熱可塑性エラストマーのすべて, 株式会社 工業調査会, 2003.
- 9) 大柳康, 糊谷信三, 熱可塑性エラストマーの新展開 広汎な応用分野を開拓, 株式会社 工業調査会, 1993.
- 10) 松崎昭二, 熱可塑性エラストマー, 化学工業日報社, 1991.
- 11) A. Nishimura, H. Komagata, *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.*, **1**, (1967) 617–625.
- 12) 湯木和男, 飽和ポリエステル樹脂ハンドブック, 日刊工業新聞社, 1989.
- 13) M.E. Nichols, R.E. Robertson, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **30**, (1992) 755–768.
- 14) M. Yamaguchi, K. Fukuda, T. Yokohara, M.A.B.M. Ali, S. Nobukawa, *Macromol. Mater. Eng.*, **297**, (2012) 654–658.
- 15) R.J. Cella, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **42**, (1973) 727–740.
- 16) 平井利昌, エンジニアリングプラスチック(第2版), プラスチックスエージ, 1987.
- 17) R.W. Seymour, J.R. Overton, L.S. Corley, *Macromolecules*, **8**, (1975) 331–335.

-
- 18) 竹村泰彦, 日本ゴム協会誌, **83**, (2010) 269–276.
 - 19) 今中弘, 日本ゴム協会誌, **57**, (1984) 694–703.
 - 20) 井沢省吾, プラスチック成形加工の教科書, 日刊工業新聞社, 2014.
 - 21) 大坪康文, 尾崎邦宏, 梶山千里, 小山清人, 高橋雅興, 土井正男, 升田利史郎, 松本孝芳, 講座・レオロジー, 高分子刊行会, 1992.
 - 22) 高分子学会, 基礎高分子科学, 東京化学同人, 2006.
 - 23) D. Turnbull, J.C. Fisher, *J. Chem. Phys.*, **17**, (1949) 71–73.
 - 24) J.I. Lauritzen, J.D. Hoffman, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.*, **64**, (1960) 73.
 - 25) 奥居徳昌, 高分子基礎科学 One Point 構造II: 高分子の結晶化, 共立出版, 2012.
 - 26) P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **10**, (1942) 51–61.
 - 27) R.L. Scott, *J. Chem. Phys.*, **17**, (1949) 279–284.
 - 28) C.M. Hansen, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **8**, (1969) 2–11.
 - 29) R.J. Roe, W.C. Zin, *Macromolecules*, **13**, (1980) 1221–1228.
 - 30) D. Delimoy, B. Goffaux, J. Devaux, R. Legras, *Polymer*, **36**, (1995) 3255–3266.
 - 31) K. Sugeno, S. Kokubun, H. Saito, *Polymers*, **12**, (2020) 1–13.
 - 32) T. Nishi, T.K. Kwei, *Polymer*, **16**, (1975) 285–290.
 - 33) M. Nishimoto, H. Keskkula, D.R. Paul, *Polymer*, **32**, (1991) 272–278.
 - 34) 扇澤敏明, 日本ゴム協会誌, **68**, (1995) 841–848.

第2章 成形加工条件による TPEE のゴム弾性改質

2-1 緒言

2-1-1 ゴム弾性

1章で述べたように、TPEEの力学物性における重要な特性として耐熱性とゴム弾性の両立が挙げられる。特にゴム弾性は架橋ゴムと比べると大きく劣っており、TPEEの利用拡大に向けたゴム弾性の向上手法が求められている。

ゴムの場合、変形しても体積 V は不変であることを仮定し、その弾性力 f は Helmholtz の自由エネルギーから導出される式(2-1)で表わされる¹⁾。

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V} + T \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V} \quad (2-1)$$

ここで U は内部エネルギー、 l は長さ、 S はエントロピー、 T は温度である。式(2-1)の右辺第一項はエネルギー弾性と呼ばれ、変形に応じて原子や分子の距離が変化した場合に、元の安定した状態に戻ろうとする力で復元する弾性である。本現象は高分子に限らず、金属、セラミックスなどでも生じる。一方で右辺第二項はエントロピー弾性と呼ばれ、高分子特有の復元現象である。ガラス転移温度以上の温度でミクロブラウン運動している高分子鎖は、伸長されるとランダムな状態から伸長方向に配向する。配向状態ではエントロピーが低下するため、除荷すると元に戻ろうとする復元力が生まれる (Figure 2-1)。

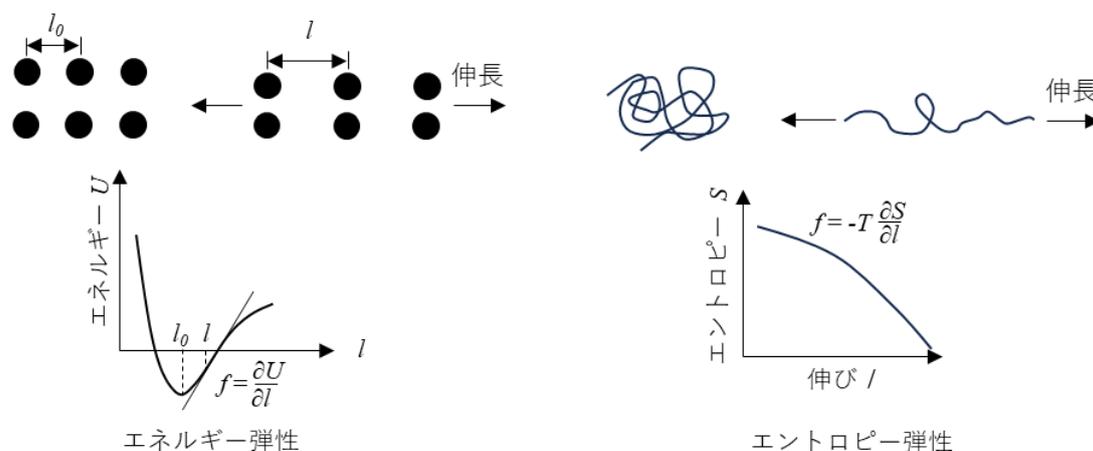


Figure 2-1. エネルギー弾性とエントロピー弾性¹⁾

一般にゴム弾性は永久歪と呼ばれる物性値で評価され、引張永久歪の評価方法は JIS K 6273 に記載されている²⁾。試験方法は以下のプロセスで行われる。

- ① 短冊もしくはダンベル形状の試験片を所定の歪まで伸長する
- ② 所定の歪で一定時間放置する
- ③ 除荷した後に静置し、与えた歪に対する非回復性の歪の割合を残留歪として算出する

上記の永久歪の評価手法では、エネルギー弾性とエントロピー弾性は切り分けず、総合的な弾性を評価している。実際の材料利用においても両方の寄与を含めた弾性が重要となるため、本手法はエラストマー材料の弾性の評価手法として広く用いられている。

2-1-2 TPEE のゴム弾性の改質

ゴム弾性を含め、熱可塑性エラストマーの力学物性を改質するには相分離構造の制御が重要となる。そのアプローチの1つとして、TPEE の一次構造については種々の検討がなされており、実際にゴム弾性を改質している例が報告されている³⁻⁸⁾。Schmalz らは TPEE のソフトセグメントとして一般的に用いられる PTMG を、poly(ethylene glycol)-poly(ethylene-stat-butylene)-poly(ethylene glycol)に変更した際の力学物性の比較を行っている (Figure 2-2)。

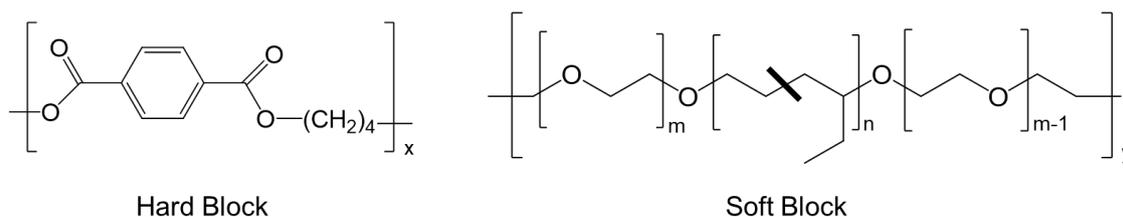


Figure 2-2. ソフトセグメントを改質した TPEE³⁾

ソフトセグメントに poly(ethylene-stat-butylene)を導入することで極性が低下し、ハードセグメントとの相分離が促進され、ゴム弾性が向上することを報告している。また、核磁気共鳴測定による分子運動性の解析から、ソフトセグメントのトリブロック化による相分離の促進効果を確認している⁴⁾。

一次構造による相分離構造制御に比べ、成形加工条件を用いた TPEE の相分離構造制御の報告例は少ないが、同様に相分離を進行させることによりゴム弾性が向上することが報告されている^{9,10)}。Yan らは TPEE 繊維の延伸比を延伸無しから延伸 4 倍まで検討し、延伸比に伴う TPEE の構造及びゴム弾性の変化を比較している⁹⁾。延伸比を増大していくと結晶性が高くなる、即ちハードセグメントとソフトセグメントの相分離が進行する。その結果、引張変形時の歪回復性が向上することを報告している。Yu らは TPEE 繊維をそのままアニールした場合と張力を与えてアニールした場合における、繊維の構造と引張歪回復性の関係性を評価している¹⁰⁾。張力を与えてアニールすることで、より相分離が進行して結晶性が高くなり、歪回復性が向上することを見い出している。以上のように TPEE のゴム弾性向上には相分離を進行させる手法が有効であることが知られている。

2-1-3 成形加工温度が熱可塑性エラストマーの相分離構造へ及ぼす影響

熱可塑性エラストマーの相分離に影響を及ぼす成形加工条件として、前述の延伸やアニールなどの成形処理だけでなく、成形時の温度は基礎的かつ重要なパラメータとなる。特に結晶性高分子では成形温度が構造形成に重要な影響を与えることが知られており、メルトメモリー効果と呼ばれている¹¹⁻²⁰⁾。

結晶性高分子は融点よりも十分に高い温度では結晶が完全に融解し、速やかに均一な熔融状態を形成する。しかしながら融点以上であってもその近傍の温度では、局所的に絡み合い密度の低い領域や結晶自体の溶け残りが存在し、不均一構造を形成する場合がある (Figure 2-3)。これらの不均一構造は冷却時に結晶核として作用する。このような高分子自らによる結晶化促進現象はメルトメモリー効果と呼ばれている。一般に結晶性高分子の結晶化を促進する技術として、結晶核剤の添加が知られている。核剤が結晶化の一次核として働くことで結晶核形成速度を高め、結晶化を促進する。しかしながら、メルトメモリー効果では高分子自身の結晶または規則性の高い領域が結晶核として作用するため、核と成長する

結晶の整合性、すなわちエピタキシーが非常に高く、一般的な核剤を添加した場合よりも優れた結晶化効果を示すことが報告されている^{11,13)}。本現象は結晶性高分子で普遍的に観測されており、TPEE のようなコポリマーではより広い温度範囲でその効果が発現することが確認されている¹⁸⁾。その理由として結晶部と非晶部の組成が異なるため、結晶融解後に均一な溶融状態を形成するまでに時間を要することなどが考えられている^{21,22)}。

実際に TPEE でもメルトメモリー効果による結晶化促進効果が発現することは Gu らにより熱分析を用いた解析で報告されている¹²⁾。しかしながら、メルトメモリー効果は融点付近の狭い温度範囲でしか発現しないため実際の成形加工への適用が難しいと考えられており、その構造変化やゴム弾性への影響を評価した例は TPEE では報告されていない。

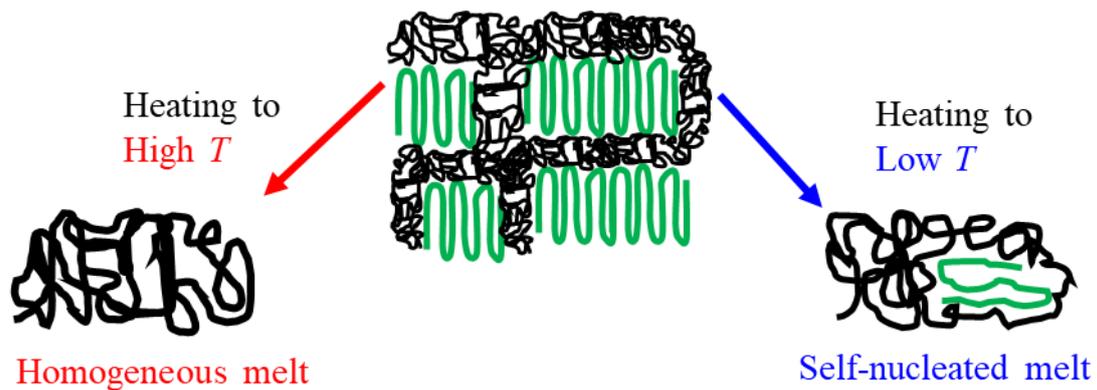


Figure 2-3. 加熱温度と結晶性高分子の構造との関係¹⁶⁾

2-1-4 目的

本章では成形加工条件、特に加熱温度による TPEE の相分離構造の制御とゴム弾性の改質について検討した。TPEE は結晶性のハードセグメントを一成分とする多ブロックコポリマーであり、成形時の温度に依存してメルトメモリー効果などの相分離構造に影響を及ぼす物理現象が観測される可能性がある。そこでまずは熱分析とレオロジー評価により、熱履歴と熔融状態での構造変化の関係について調べた。その結果を踏まえ、成形温度の違いで熔融状態における構造の異なる各試料を急冷し、相分離状態が異なると期待されるフィルムを作製した。さらに得られたフィルムの構造解析、力学物性の評価を行うことで、TPEE の構造とゴム弾性の関係を評価した。

2-2 実験

2-2-1 試料作製

本章では TPEE(ポリエステル系熱可塑性エラストマー; Hytrel 5557, 東レ・デュポン, メルトフローレート(MFR)=8 g/10 min (230 °C, 2.16 kgf))を用いた。融点およびショア D 硬度のカタログ値はそれぞれ 208 °C、55 である。TPEE の構造解析に関する過去の報告²³⁾をもとに核磁気共鳴装置(NMR)による一次構造解析を実施した結果、本材料のハードセグメント量は 65 wt.%, ソフトセグメントは 35 wt.%であることが判明している。成形中の加水分解を抑制するため、試料は真空オーブンで 100 °C, 5 時間乾燥させて使用した。

成形は圧縮成形機 (Table-type testpress, テスター産業) を用いて実施した。Table 2-1 に各サンプル名とその成形条件を示す。ここで F は一回目の加熱、S は 2 回目の加熱を指す。即ち F220-S200 は 220 °C で加熱した後、200 °C で再加熱したサンプルとなる。加熱時の圧力は 10 MPa とし、テフロンシートで両面を覆って成形した。後述のレオロジー測定の結果をもとに、成形温度は 220 °C, 240 °C, 260 °C の 3 水準で検討した。各温度で試料を熔融させた後、5 °C に温調した冷却プレス機で加圧しながら冷却し、厚さ 2 mm のフィルムを成形した。

なお、F220-S200, F240-S200 についてはアニール処理を行うことで相分離を進行させる目的で 2 回目の加熱を 200 °C で実施した (Figure 2-4)。

Table 2-1. サンプル名と成形条件

Sample codes	1st Heating		2nd Heating		Cooling	
	Temp. (°C)	Time (min)	Temp. (°C)	Time (min)	Temp. (°C)	Time (min)
F220-S200	220	15	200	10	5	2
F220	220	15	-	-	5	2
F240-S200	240	10	200	10	5	2
F240	240	10	-	-	5	2
F260	260	5	-	-	5	2

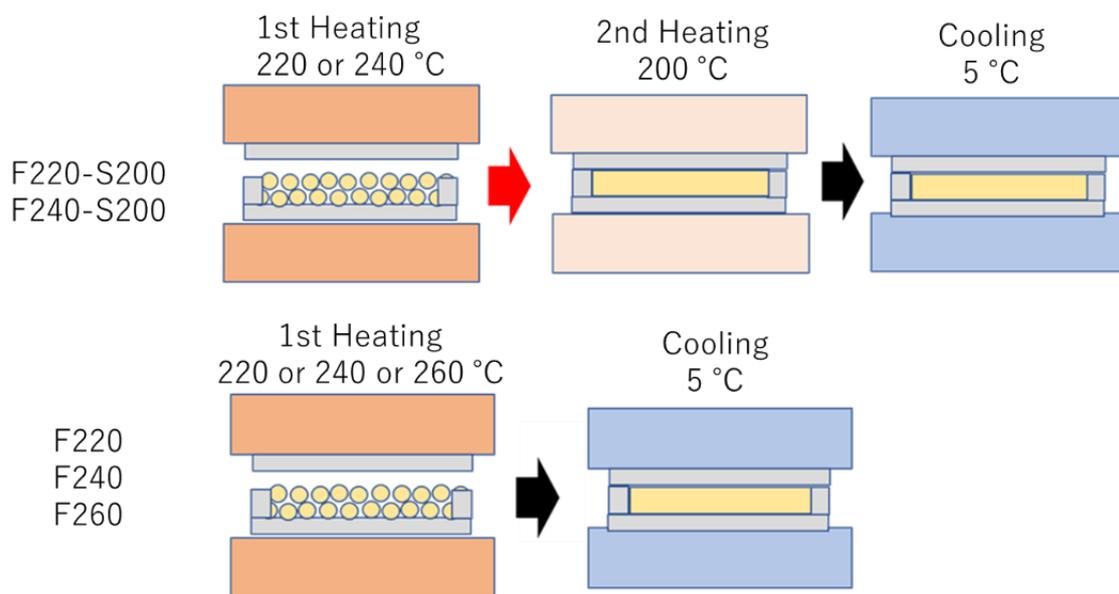


Figure 2-4. 各成形加工条件の模式図

2-2-2 測定

(1) 示差走査熱量測定

示差走査熱量計(DSC)(DSC8500、パーキンエルマー)を用いて、試料の結晶性を評価した。測定は窒素雰囲気下で行い、約 3 mg の試料をアルミニウム製のパンに載せて測定に供した。ペレットの評価は適切な昇温速度を決定するため、10, 30, 50, 80, 100 °C/min の各条件で実施した。フィルムの評価は 80 °C/min の昇温速度で実施した。

(2) 定常流せん断粘度測定

キャピラリー式レオメーター(140 SAS-2002, 安田精機製作所)を用いて定常流せん断粘度の測定を実施した。L/D=10 mm/1 mm の円形ダイを用いてせん断速度 10 s^{-1} から 10^3 s^{-1} の領域の測定を実施した。なお Bagley 補正および Rabinowitsch 補正は実施していない。加熱温度のオーバーシュートは 0.5 °C 以内に調整した。各温度で 15 分加熱した後、粘度測定を実施した。

(3) 動的せん断弾性率測定

回転式レオメーター(MCR301, アントンパール)を用いて動的せん断弾性率の周波数依存性を測定した。測定には角度 2°, 直径 25 mm のコーンプレートを用いた。昇温時の温度コントロールは+0.1 °C の範囲に制御し、15 分の予熱を行った後、測定を実施した。なお、様々な熱履歴によるレオロジー特性への影響を評価するため、予熱温度、測定温度、測定開始周波数、測定終了周波数を変更した Table 2-2 に示す種々の条件で測定を行った。

Table 2-2. 動的せん断弾性率の周波数依存性の測定条件

No.	Temperature (°C)		Angular frequency (rad/s)		Measurement time (s)
	Pre-heating	Measurement	From	To	
1	220	200	10	0.1	1400
2	220	200	0.1	10	1400
3	220	220	628	0.0158	3300
4	220	220	0.0158	628	3300
5	240	200	628	0.1	1400
6	240	200	0.1	628	1400
7	240	240	628	0.1	1400
8	260	240	628	0.1	1400

また、動的せん断弾性率の加熱時間依存性を確認するため、0.1, 1, 10, 100 rad/s における動的せん断弾性率の時間変化を評価した。測定は 220 °C で行った。

(4) 動的引張弾性率測定

動的粘弾性測定装置(Rheogel-E4000, UBM)を用いてフィルムの動的引張弾性率の温度依存性測定を行い、構造および力学物性を評価した。周波数は 10 Hz, 昇温速度は 2 °C/min で -100 °C~200 °C の温度範囲を測定した。

(5) 広角 X 線回折/小角 X 線散乱測定

X 線回折装置(Smart Lab, リガク)、およびディテクター(HyPix-4000, リガク)を用いて広角 X 線回折(WAXD)および小角 X 線散乱(SAXS)測定を行い、フィルムの構造解析を実施した。電流・電圧はそれぞれ 45 kV および 200 mV で、グラファイト単色 CuK α 放射線を試料に照射した。露光時間は 2D-WAXD で 10 分、2D-SAXS では 15 分として測定を行った。

(6) 透過型電子顕微鏡観察

電界放出型走査電子顕微鏡(JEM-2100F, JEOL)を用い、モルフォロジー観察を実施した。加速電圧は 200 kV にて測定した。前処理として 2%の 4 酸化オスミウム(OsO_4)水溶液および 20%ホルムアルデヒド水溶液を 50/50 の割合で混合した染色液を用いて試料を染色し、結晶部と非晶部の間で良好なコントラストが得られるようにした。染色は 25 °Cで 48 時間実施した。

(7) 引張試験

引張試験装置(Little Senstar, 東京衡機試験機)を用い、各条件で成形した試料の引張特性を評価した。試験片は JIS3 号のダンベル型試験片(JIS K 6251)をフィルムから打ち抜き加工して作製した。測定は 150 mm/min の引張速度で実施し、初期のチャック間距離は 50 mm とし、歪速度 0.05 s^{-1} の条件で試験を実施した。なお試験中の歪量はチャック間距離の変化より算出した。

(8) 引張永久歪測定

引張試験機(MMT-250NV-10, 島津製作所)を用い、試験片の引張歪回復性、即ちゴム弾性の評価を実施した。初期チャック間距離は 40 mm に設定した。試験は各サンプルを所定の歪(5%, 10%, 15%)まで 0.05 s^{-1} の歪速度で伸長した後、10 分間歪量を保持して応力を緩和させた。その後 0.005 s^{-1} の歪速度で荷重ゼロとなるまでチャック間距離を移動し、1 分間放置した。1 分間放置後のチャック間距離の値をもとに引張永久歪、すなわち *Permanent set* を式(2-2)より算出した。ここで l_0 は初期のチャック間距離、 l_a は応力緩和後 1 分間放置した後のチャック間距離である。

$$\textit{Permanent set} = \frac{l_a - l_0}{l_0} \times 100 \quad (2-2)$$

2-3 結果と考察

2-3-1 溶融特性把握

2-3-1-1 示差走査熱量測定による結晶融解ピークの評価

Figure 2-5 にペレット状態の試料の様々な昇温速度における DSC 昇温曲線を示す。主となるピークの融点は昇温速度に依存せず、209 °C に観測された。ハードセグメントである PBT のホモポリマーの融点は 223 °C から 230 °C と報告されているが^{24,25)}、TPEE は多ブロック型のコポリマーであるため、PBT に比べると結晶厚が小さくなり、融点が低下する。本現象は結晶性の多ブロックコポリマーでは典型的な挙動として知られている²⁶⁾。また、昇温速度 10 °C/min から 50 °C/min の測定では、主ピークより約 10 °C 高い温度にショルダーピークが観測された。本ピークは昇温中の冷結晶化によるピークであることが de Almeida らにより報告されており²⁷⁾、試料の結晶状態を正確に評価するためには 80 °C/min 以上の昇温速度で評価が必要となる。冷結晶化の影響を受けない 80 °C/min の測定において融解ピークは 225 °C 付近まで観測され、融解ピークよりも 15 °C 程度高い温度まで融解現象が進行することが判明した。

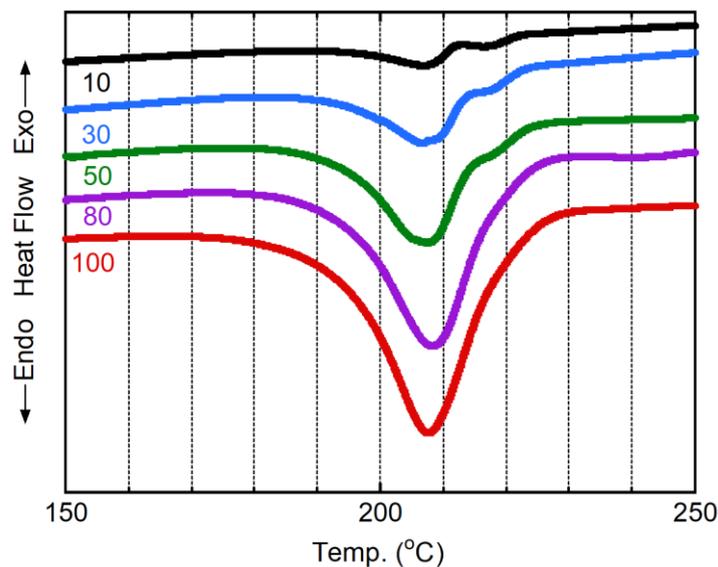


Figure 2-5. ペレット試料の DSC 昇温曲線 (数字は昇温速度(°C/min)を表す)

2-3-1-2 定常流せん断粘度

Figure 2-6 に各温度における定常流せん断粘度の測定結果を示す。せん断速度($\dot{\gamma}$)およびせん断粘度(η)は共に管壁における見かけ上の数値である。溶融温度が高くなるに従い η は低下するものの、すべての温度においてシアシニング性を示すことが分かった。しかしながら 240 °C、260 °C の測定結果に比べ、220 °C ではより明確な非ニュートン挙動を示した。なお、押出後のストランドの外観を確認したところ、最も粘度の高い 220 °C 押出品であっても、全てのせん断速度でメルトフラクチャーは確認されなかった (Figure 2-7)。

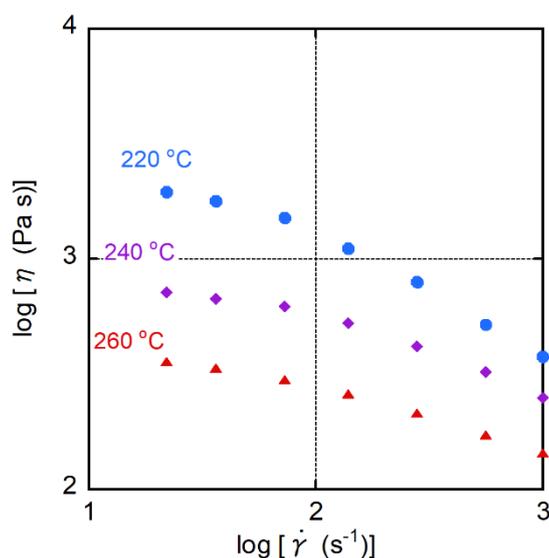


Figure 2-6. 各温度における定常流せん断粘度のせん断速度依存性

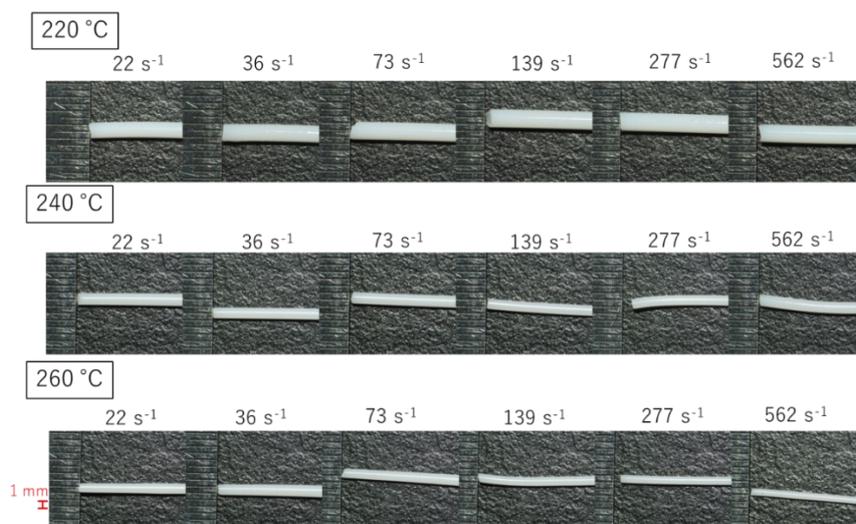


Figure 2-7. 押出ストランドの外観

2-3-1-3 動的せん断弾性率の周波数依存性

Figure 2-8 に各温度における動的せん断弾性率(貯蔵弾性率 G' , 損失弾性率 G'')の角周波数依存性を示す。240 °C, 260 °C の測定では周波数の低下とともに各弾性率は単調に低下し、 G' は傾き 2, G'' は傾き 1 で低下した。これは単純な高分子溶融体を示す終端緩和領域の典型的な粘弾性挙動であり、式(2-3), および式(2-4)で表される。

$$G' = G \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2-3)$$

$$G'' = G \frac{\omega \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2-4)$$

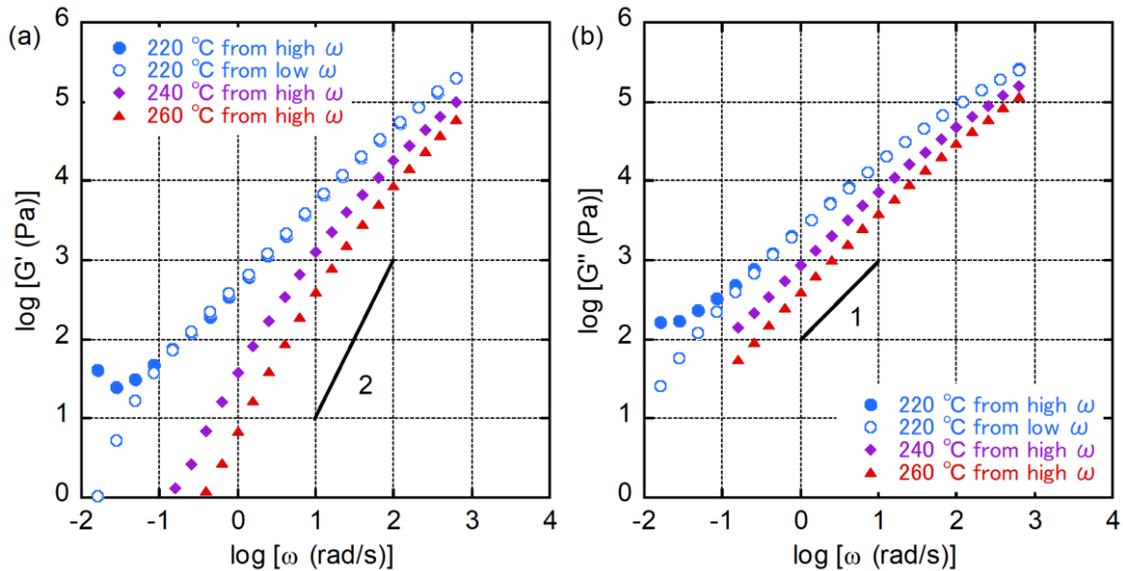


Figure 2-8. 各温度における(a)動的せん断貯蔵弾性率(G'), および(b)動的せん断損失弾性率(G'')の角周波数依存性

即ち 240 °C, 260 °C の温度では、相分離や結晶といった不均一構造を持たない均一な溶融状態であることを示している。なお、時間-温度換算則によりマスターカーブを作成し、その際のシフトファクターから活性化エネルギーを算出すると、その値は 81.3 kJ/mol であった。この値は一般的なポリエステル系高分子の活性化エネルギーと比べると高い²⁸⁻³¹⁾。

一方、220 °C では低周波数領域で G' がわずかに増大する傾向が確認された。DSC、およ

び定常流せん断粘度の結果を踏まえると、この G' のピークの増加は $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ でわずかに溶け残った結晶が測定中にアニールされた結果生じると考えられる。このような測定中の弾性率の増加は、他のポリエステル系の材料でも報告がなされている³⁰⁾。また、 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ で低周波数側から測定を行った場合と比較すると、低周数領域の G' , G'' はどちらも高周波数側から測定した方が高い値を示した。これは測定時間に依存して G' , G'' が変化していることを示しており、結晶化の進行を示唆している。

更に詳細に現象を把握するため、Figure 2-9 に示すように異なる熱履歴を与えた後の $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ における動的せん断弾性率の角周波数依存性測定を実施した。まずレオメーター中で $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ で溶融した後、 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷却して測定を行った場合には、 G' , G'' はそれぞれ傾き 2, および 1 となり、均一な溶融状態を形成していることが判明した。更に周波数の掃引方向に依存せず、その溶融粘弾性は一致した。一方で $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ で溶融した後、 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷却した場合には、明らかに高い G' , G'' を示し、測定周波数に依存せず値が一定であった。これは架橋ゴムなどに観測される粘弾性挙動である。即ちこのような熱履歴を与えた場合には結晶化が進行しており、強固なネットワーク構造が形成されていると考えられる。

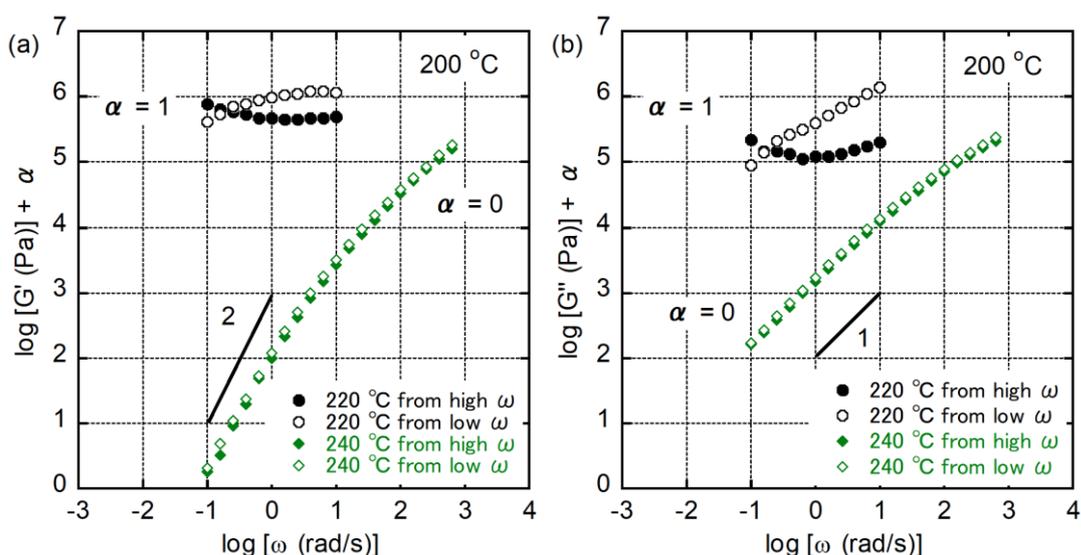


Figure 2-9. 異なる熱履歴を与えた後、 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ で測定した(a)動的せん断貯蔵弾性率(G'), および(b)動的せん断損失弾性率(G'')の角周波数依存性

2-3-1-4 動的せん断弾性率の時間成長曲線

Figure 2-10 に 220 °Cにおける動的せん断弾性率の時間成長曲線を示す。この手法はリサーチの閉じた線形領域内での構造変化を解析することに有効な手法である^{28,32)}。せん断貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' はどちらも時間に対して増加しており、特に低角周波数領域で顕著な変化を示している。加熱時間に対する G' , G'' の変化は 220 °Cにおいて溶け残った結晶が加熱され、徐々に成長していることを示す。以上の結果から周波数分散で確認された 220 °Cにおける緩和時間の変化は溶け残り結晶に起因することが分かった。

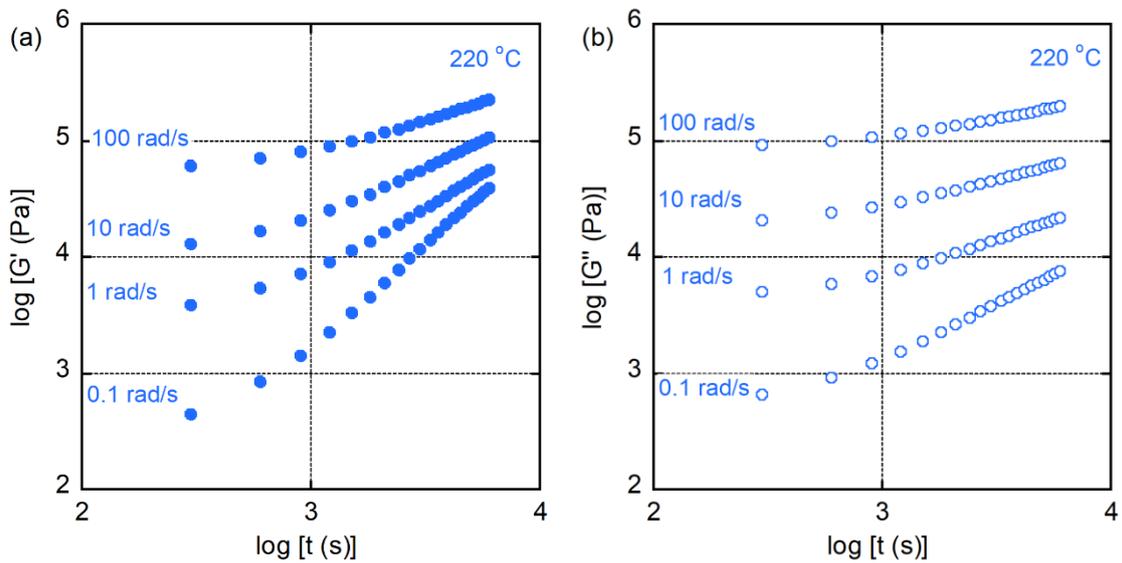


Figure 2-10. (a)動的せん断貯蔵弾性率(G'), 及び(b)損失弾性率(G'')の時間成長曲線

2-3-2 成形フィルムの構造評価

2-3-2-1 示差走査熱量測定による結晶化度評価

Figure 2-11 に各成形条件で成形した TPEE のフィルムの DSC 昇温測定結果を示す。図中に融点 T_m 、融解熱量 Δh を記載している。なお、PBT の完全結晶の融解熱量は 145.5 J/g である³³⁾。220 °C で溶融して成形した試料(F220)は 240 °C 以上で溶融して成形した試料に比べて融点がわずかに高温側にシフトした。また、220 °C で成形した後 200 °C で 2 回目の熱履歴を与えた試料(F220-S200)では、2つの融解ピークが観測され、高温側のピークは他の試料の融解ピークよりも 5 °C 以上高い融点を示した。220 °C 成形時には溶け残りの結晶が存在し、その結晶が核となることで結晶化が促進される現象、即ちメルトメモリー効果が生じて結晶が成長し、融点が上昇したと考えられる。また F220-S200 ではアニール処理を受けることで結晶成長が促進され、融点がさらに高温側にシフトしたと推察される。

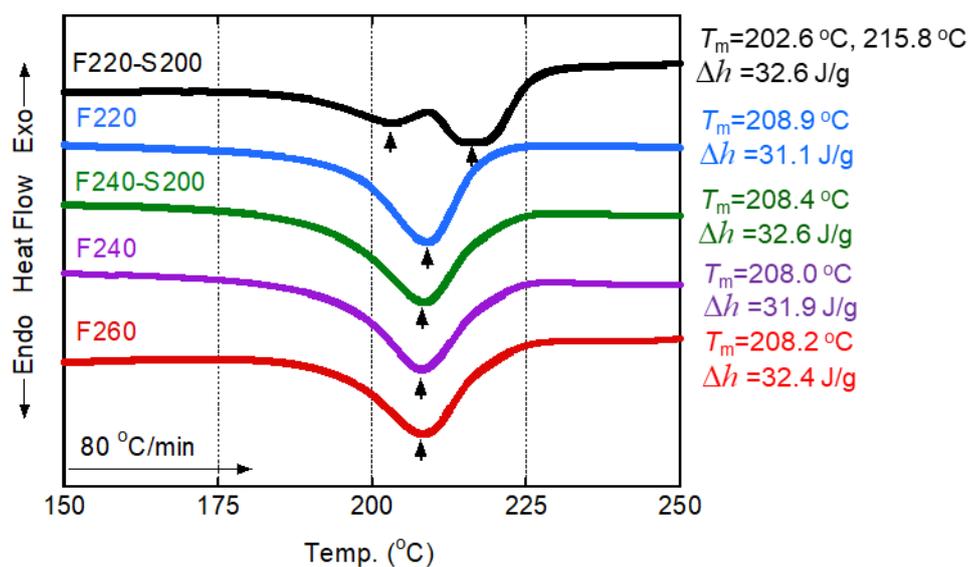


Figure 2-11. 各条件で成形したフィルムの DSC 昇温曲線

2-3-2-2 動的引張弾性率の温度依存性

Figure 2-12 に各フィルムの動的引張弾性率の温度依存性を示す。240 °C以上で成形した試料は、ガラス転移温度より高い温度で低い貯蔵弾性率 E' を示した。一方、220 °Cで成形した試料は、明らかに高い E' を示した。これは 240 °Cで成形した試料とは異なる構造を形成していることを示唆している。

また、成形条件に依存して損失正接 $\tan \delta$ ピークの形状にも違いが観測された。F220-S200、及び F220 では $\tan \delta$ ピークは低温側にシフトしており、240 °C以上で成形した試料に比べて高温側の $\tan \delta$ ピークが減少していた。これらの粘弾性変化はメルトメモリー効果により結晶が発達し、非晶部に溶解するハードセグメント量が減少したことに起因すると考えられる。

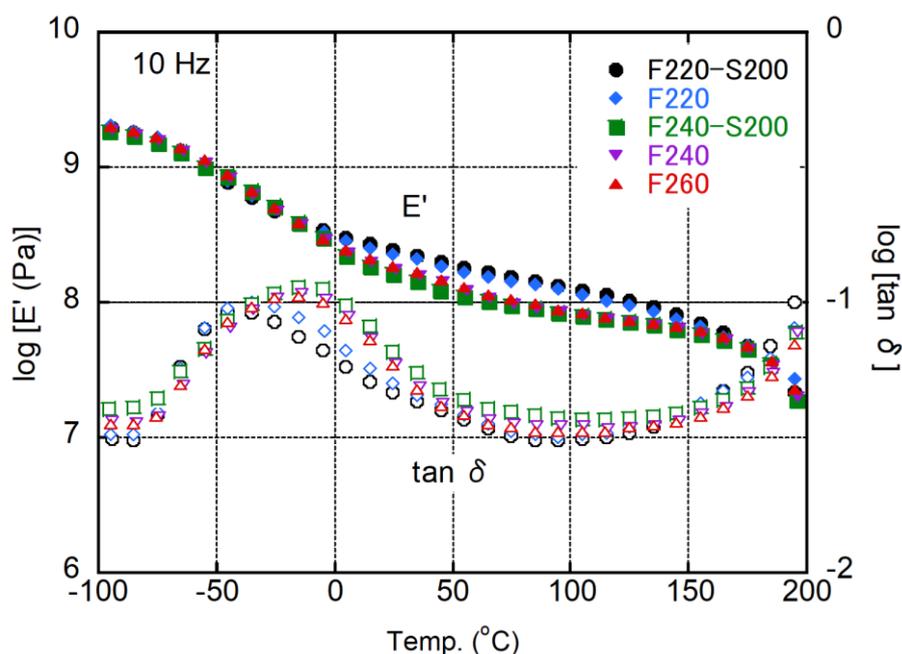


Figure 2-12. 各条件で成形したフィルムの動的引張弾性率の温度依存性

2-3-2-3 広角 X 線回折

Figure 2-13 に各フィルムの広角 X 線回折(WAXD)の結果を示す。本研究で用いた TPEE の主な結晶面はハードセグメントである PBT の結晶回折ピークと対応している^{23,33,34)}。代表的な結晶面の帰属を図中に示す。

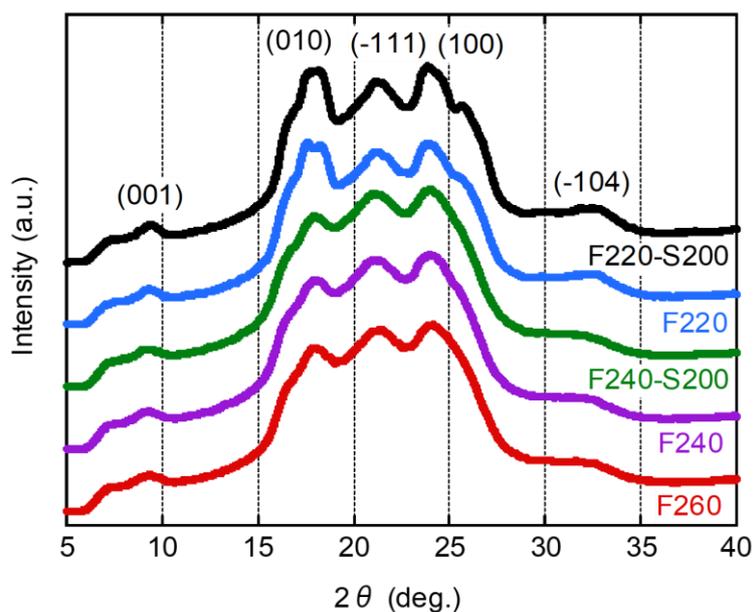


Figure 2-13. 各条件で成形したフィルムの WAXD 2θ プロファイル

F220-S200 および F220 のピークは他のピークに比べ、ピーク形状がシャープに観測された。この結果は F220-S200 および F220 がより高い結晶性、もしくはより均一な結晶性を有していることを示しており、DSC および動的引張弾性率の温度依存性と対応する。

2-3-2-4 小角 X 線散乱

Figure 2-14 に各条件で成形したフィルムの SAXS プロファイルを示す。

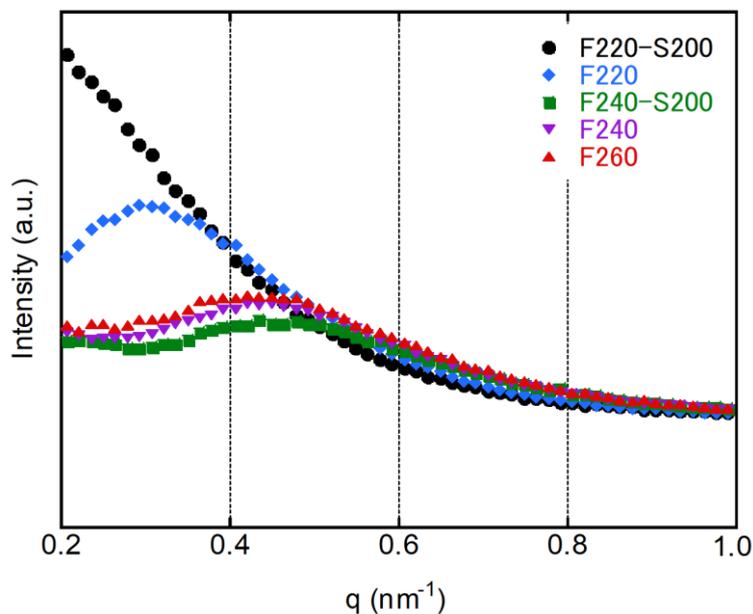


Figure 2-14. 各条件で成形したフィルムの SAXS プロファイル

なお、横軸は測定で得られた散乱角 2θ から式(2-5)を用いて算出した散乱ベクトル q である。ここで、 λ は使用した X 線の波長(1.54 Å)である。

$$q = (4\pi \sin\theta) / \lambda \quad (2-5)$$

F220-S200 では他のフィルムに比べて明らかに低散乱角側にピークがシフトしていることが確認された。本測定ではピークトップは観測されず長周期は 38 nm 以上となり正確な定量は行えなかった。さらに F220 においても 22.5 nm と大きい長周期を示した。なお、F240-S200, F240, F260 の長周期は 14.7~15.6 nm となり、先行研究で報告されている値³⁵⁾とほぼ同じであった。結晶性高分子の長周期は結晶層の厚みと非晶層の厚みの和となる。DSC で説明した結晶融点の差を考慮すると、F220 および F220-S200 は溶け残った結晶が溶融状態でアニールされることでより厚い結晶となり、長周期が増大したと考えられる。

2-3-2-5 透過型電子顕微鏡による観察

Figure 2-15 に F220-S200, F260 の透過型電子顕微鏡(TEM)観察の結果を示す。F220-S200 では明確なラメラ構造が観察された。その厚みは約 20 nm、ラメラ-ラメラ間の中心間距離は約 50 nm 程度であり、SAXS 測定で得られた長周期のスケールと一致した。一方 F260 では明確なラメラ構造は見られず、不鮮明なモルフォロジーが観察された。この不鮮明なモルフォロジーは結晶成長が不十分、即ちハードセグメントとソフトセグメントの相分離が不十分であることを示しており、多ブロック型の結晶性 TPE において一般的に観測されるモルフォロジーである^{26,36)}。以上のように溶け残り結晶が存在する温度で成形するとメルトメモリー効果により結晶化が促進され、発達した結晶構造の形成および非晶のハードセグメントとソフトセグメントの相分離が進行すると考えられる。

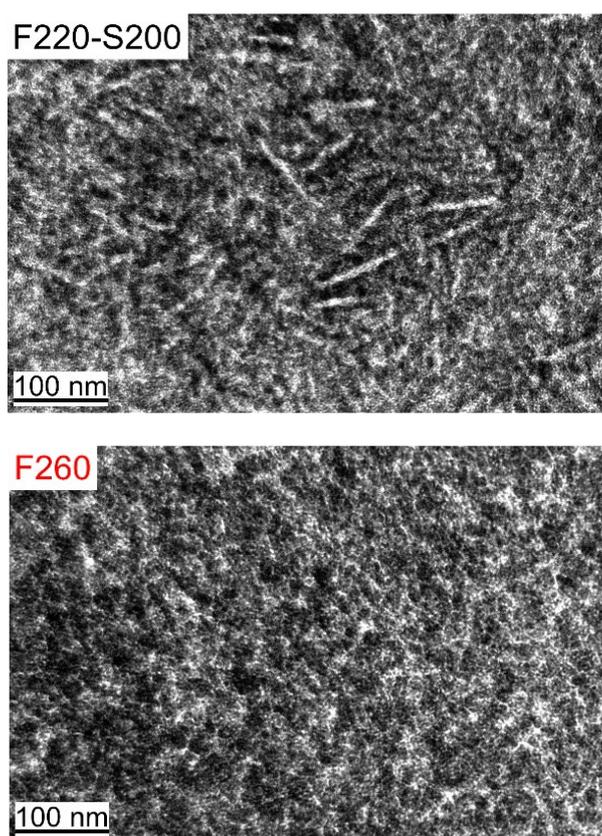


Figure 2-15. F220-S200, F260 の TEM 像

2-3-3 成形フィルムの力学物性評価

2-3-3-1 引張特性

Figure 2-16 および 2-17 に F220-S200, F220, F260 で成形したフィルムの応力-歪曲線を示す。なお、応力及び歪は共に工学値でのプロットである。どの試験片も破断歪は 400%以上となり、装置の測定上限以上の値を示した。Table 2-3 に弾性率、降伏応力、降伏歪の測定結果を示す。F260 から F220, F220-S200 の順で弾性率、降伏応力が増加し、降伏歪が低下することが分かった。この序列は結晶構造の変化に対応しており、結晶構造の発達に伴って弾性率・降伏応力が増大し、降伏歪は低下する傾向が確認された。

一方、300%を超える高歪領域では、試験片間の応力の差は小さくなる傾向が確認された。この歪領域ではラメラ構造が崩壊し、初期の構造の差が観測されにくくなったためと考えられる^{1,37)}。

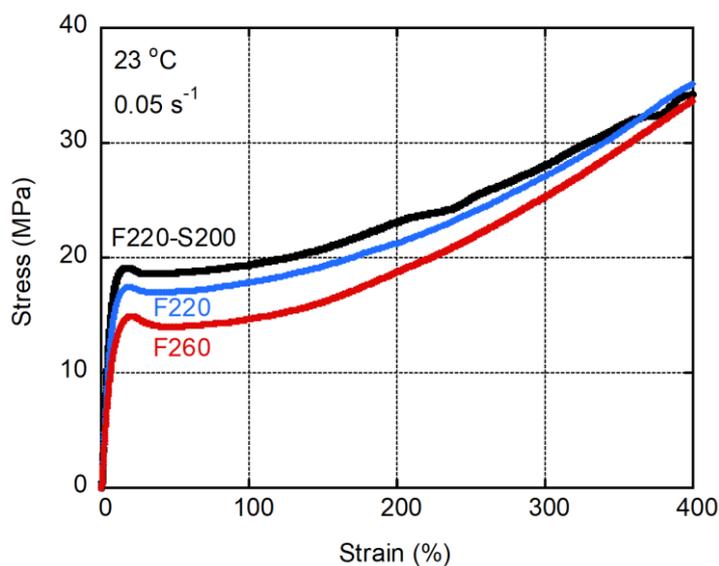


Figure 2-16. 各条件で成形したフィルムの応力-歪曲線の全体図

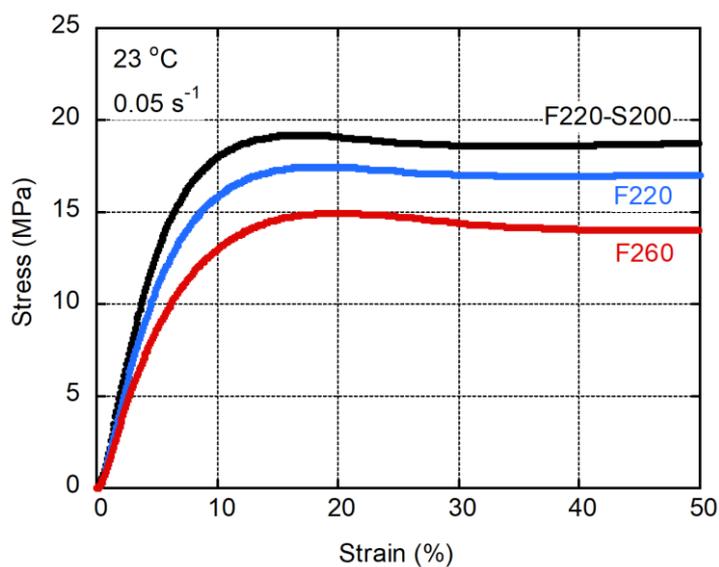


Figure 2-17. 各条件で成形したフィルムの応力-歪曲線の拡大図

Table 2-3. 各試験片の引張特性

	Young's modulus (MPa)	Yield stress (MPa)	Yield strain (%)
F220-S200	341	19.1	15.5
F220	274	17.4	17.8
F260	214	15.0	20.0

2-3-3-2 引張永久歪

Figure 2-18 に引張永久歪(Permanent set)の測定結果を示す。測定は応力-歪曲線の測定で観測された降伏点付近の歪(5%, 10%, 15%)を初期歪として行った。なお、各試料は同一歪における応力が大きく異なっていたため、負荷応力に対する引張永久歪を比較した。どの成形品も負荷応力の増大に伴い、引張永久歪は線形に増加する傾向が確認された。さらに同一応力で比較すると、引張永久歪は F260, F220, F220-S200 の順で低下した。即ちメルトメモリー効果による結晶構造の発達と相分離の進行に伴い、同一応力における歪回復性が増加し、ゴム弾性は向上することが分かった。

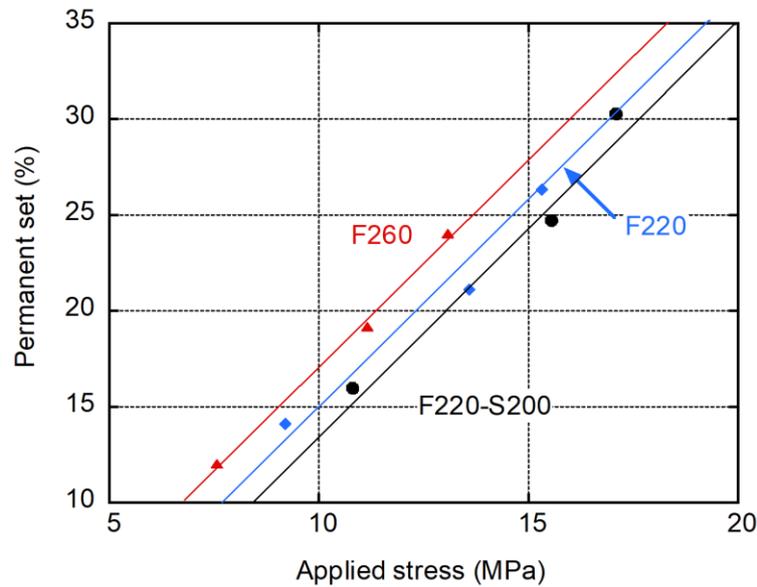


Figure 2-18. 引張永久歪の初期応力依存性

2-4. 結言

本章では成形加工条件、特に成形温度が TPEE の構造形成及び力学物性に与える影響について圧縮成形を用いて研究した。本研究で用いた TPEE は 220 °C において、定常流せん断粘度の非ニュートン性の顕在化や、熔融粘弾性の周波数分散で緩和時間増大が観測される、といった特徴的なレオロジー特性を示した。熱分析とレオロジー測定の結果、本現象は 220 °C で部分的に溶け残った結晶による影響であることが示唆された。

本知見をもとに 220 °C で成形したフィルムと 240 °C 以上で成形したフィルムの構造解析を実施したところ、220 °C で成形したフィルムは結晶融点の上昇、ガラス転移温度の低下、長周期の増大など、結晶構造の成長を示唆する物理的特性の変化が観測された。これらの大幅な構造変化は溶け残り結晶が次の結晶化の際の核として作用するメルトメモリー効果に起因すると考えられる。得られたフィルムの力学物性を評価したところ、同一応力における引張永久歪は低下しゴム弾性が向上することが確認された。また、本現象は 220 °C で熔融した後、200 °C でアニール処理を行うと、より顕著な構造・力学物性の変化が起こることが分かった。

以上のように成形加工温度を制御することで TPEE の力学物性、特にゴム弾性の向上が可能であることを確認した。TPEE のような結晶性の多ブロックコポリマーでは、結晶構造の形成が相分離を制御するドライビングフォースとなる。即ち成形温度の制御やアニール処理だけでなく延伸処理などを組み合わせて結晶構造をより成長させることができれば、さらなる TPEE の構造及び力学物性の制御が可能と考えられる。

参考文献

- 1) 小椎尾謙, 高原淳, 高分子基礎科学 One Point 物性I: 力学物性, 共立出版, 1984.
- 2) 日本規格協会, JISハンドブック 28-1 ゴム・エラストマーI ポリマー・配合剤の試験方法, 2021.
- 3) H. Schmalz, V. Van Guldener, W. Gabriëlse, R. Lange, V. Abetz, *Macromolecules*, **35**, (2002) 5491–5499.
- 4) W. Gabriëlse, V. Van Guldener, H. Schmalz, V. Abetz, R. Lange, *Macromolecules*, **35**, (2002) 6946–6952.
- 5) A. Szymczyk, J. Nastalczyk, R.J. Sablong, Z. Roslaniec, *Polym. Adv. Technol.*, **22**, (2011) 72–83.
- 6) T. Hao, C. Zhang, G.H. Hu, T. Jiang, Q. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, (2016) 1–7.
- 7) E. Piesowicz, S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, *Polymers*, **8**, (2016) 1–14.
- 8) W. Koosomsuan, M. Yamaguchi, P. Phinyocheep, K. Sirisinha, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **57**, (2019) 241–256.
- 9) T. Yan, Y. Yao, H. Jin, J. Yu, Y. Zhang, H. Wang, *J. Polym. Res.*, **23**, (2016) 1–8.
- 10) J. Yu, T. Yan, H. Ji, K. Chen, S. Liu, J. Nan, Y. Zhang, H. Wang, *J. Polym. Res.*, **26**, (2019) 1–10.
- 11) M.A. Sabino, G. Ronca, A.J. Müller, *J. Mater. Sci.*, **35**, (2000) 5071–5084.
- 12) Q. Gu, L. Wu, D. Wu, D. Shen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, (2001) 498–504.
- 13) J. Maiz, B. Fernández-d’Arlas, X. Li, J. Balko, E. Pöselt, R. Dabbous, T. Thurn-albrecht, A.J. Müller, *Polymer*, **180**, (2019) 121676.
- 14) A. Begenir, S. Michielsen, B. Pourdeyhimi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, (2009) 1246–1256.
- 15) K. Jariyavidyanont, R. Androsch, C. Schick, *Polymer*, **124**, (2017) 274–283.
- 16) L. Sangroniz, D. Cavallo, A. Santamaria, A.J. Müller, R.G. Alamo, *Macromolecules*, **50**,

- (2017) 642–651.
- 17) S. Colonna, R.A. Pérez-Camargo, H. Chen, G. Liu, D. Wang, A.J. Müller, G. Saracco, A. Fina, *Macromolecules*, **50**, (2017) 9380–9393.
- 18) L. Sangroniz, D. Cavallo, A.J. Müller, *Macromolecules*, **53**, (2020) 4581–4604.
- 19) A. Mamun, S. Umemoto, N. Okui, N. Ishihara, *Macromolecules*, **40**, (2007) 6296–6303.
- 20) R. Androsch, C. Schick, A.M. Rhoades, *Macromolecules*, **48**, (2015) 8082–8089.
- 21) B.O. Reid, M. Vadlamudi, A. Mamun, H. Janani, H. Gao, W. Hu, R.G. Alamo, *Macromolecules*, **46**, (2013) 6485–6497.
- 22) H. Gao, M. Vadlamudi, R.G. Alamo, W. Hu, *Macromolecules*, **46**, (2013) 6498–6506.
- 23) M. Yokouchi, Y. Sakakibara, Y. Chatani, H. Tadokoro, T. Tanaka, K. Yoda, *Macromolecules*, **9**, (1975) 266–273.
- 24) M.E. Nichols, R.E. Robertson, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **30**, (1992) 755–768.
- 25) M. Yamaguchi, K. Fukuda, T. Yokohara, M.A.B.M. Ali, S. Nobukawa, *Macromol. Mater. Eng.*, **297**, (2012) 654–658.
- 26) R.J. Cella, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **42**, (1973) 727–740.
- 27) A. De Almeida, M. Nébouy, G.P. Baeza, *Macromolecules*, **52**, (2019) 1227–1240.
- 28) M. Yamaguchi, K. Arakawa, *Eur. Polym. J.*, **42**, (2006) 1479–1486.
- 29) T. Yokohara, M. Yamaguchi, *Eur. Polym. J.*, **44**, (2008) 677–685.
- 30) M. Yamaguchi, T. Wakabayashi, *Adv. Polym. Technol.*, **25**, (2006) 236–241.
- 31) C. Samthong, J. Seemork, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, P. Praserttham, A. Somwangthanaroj, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, (2015) 1–8.
- 32) M. Yamaguchi, C.G. Gogos, *Adv. Polym. Technol.*, **20**, (2001) 261–269.
- 33) M. Nébouy, A. De Almeida, S. Brottet, G.P. Baeza, *Macromolecules*, **51**, (2018) 6291–6302.
- 34) H. Li, J.L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, (2000) 917–928.

- 35) J.D. Londono, R. V. Davidson, D. Brill, D.H. Roach, R.A. Leach, J.P. Quintana, *J. Appl. Crystallogr.*, **33**, (2000) 704–708.
- 36) W. Gabriëlse, M. Soliman, K. Dijkstra, *Macromolecules*, **34**, (2001) 1685–1693.
- 37) 奥居徳昌, 高分子基礎科学 One Point 構造II：高分子の結晶化, 共立出版, 2012.

第3章 押出成形体の構造及び力学物性に及ぼすメルトメモリー

効果の影響

3-1 緒言

3-1-1 高分子の流動特性と成形加工性

熱可塑性高分子は融点、もしくはガラス転移温度以上で流動性を示すが、その状態においても弾性的な性質を示す。これは長い分子鎖がからみ合い相互作用を示すために発生する現象であり、高分子に特徴的な性質である。高分子成形加工では一次構造や副資材、成形加工条件を利用し、これらのからみ合い構造をコントロールすることで、加工性の向上や成形品の構造及び力学物性の改質を行っている。

例えば射出成形では高いせん断速度($10^2\sim 10^4\text{ s}^{-1}$)で分子鎖を流動方向に配向させ、一時的にからみ合い密度を低下させてせん断応力を抑制する（シアーシニング現象）。そのため、流路の狭い金型内に高分子を充填することが可能となる。この成形法では利用する試料の分子量を下げる、可塑剤を利用するなどの対策によって流動性を高めることで、成形加工性の向上が可能となる。成形加工条件としては、温度を上げ分子運動性を高めて粘度を低減する、せん断速度を高め金型への充填速度を高めることにより冷却による粘度上昇を避けるなどの対策が有効である。

一方、からみ合いによって生じる溶融弾性を有効に利用する成形加工方法も存在する。押出成形では溶融状態で吐出したシートやストランドなどを高速で巻取って伸ばす、即ち延伸することで薄く、もしくは細く成形している。このような高分子自らが形を保持する必要がある成形法では、試料の溶融弾性がなければ延伸を十分に行うことができず、均一な成形体を得ることができない。そのため押出成形では、射出成形に比べて分子量の高い試料が用いられる。成形加工条件としては成形温度を下げる、冷却速度を高めるといった方法で弾性を向上し、加工性をコントロールしている。しかしながら単純にこれらの対策

を適用した場合には溶融粘度が増加してしまうため、押出加工性を悪化させることに注意が必要となる。

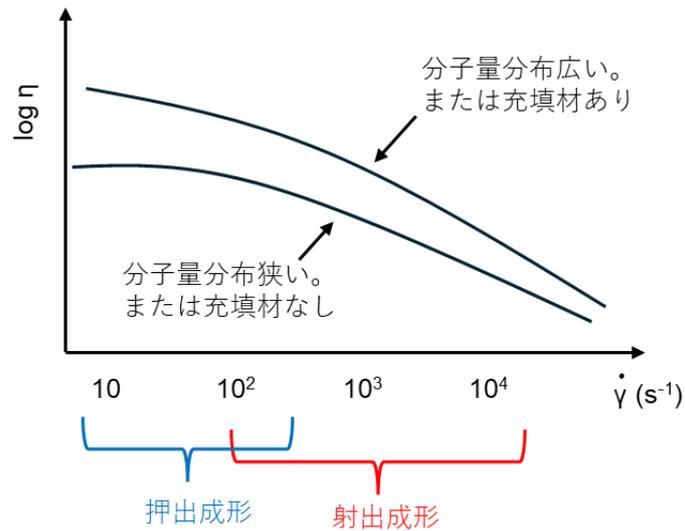


Figure 3-1. 高分子の示す流動特性¹⁾

3-1-2 配向構造の利用

高分子の配向構造は力学物性を大きく改質する手法として広く利用されている。例えばフィルム、繊維などは高度に延伸して配向を付与することで、延伸方向に強い成形品を得ている。

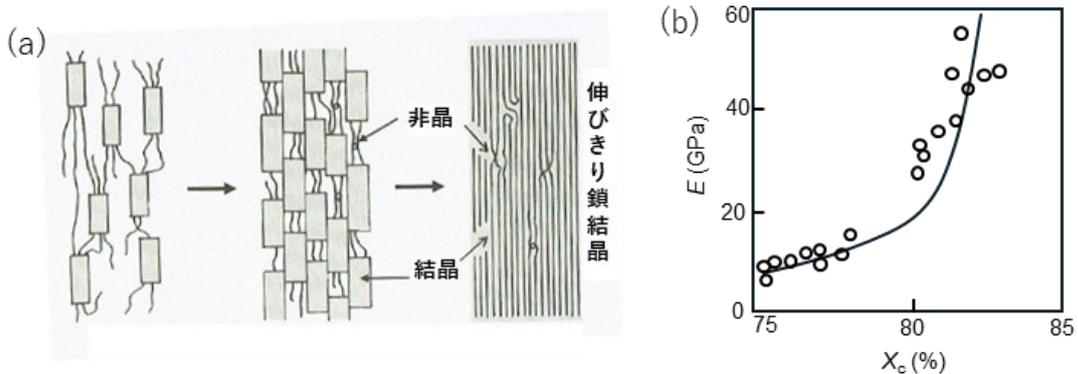


Figure 3-2. (a) 高分子鎖の配向結晶²⁾, (b) 延伸ポリエチレン繊維の初期弾性率(E)の結晶化度(X_c)依存性³⁾

高分子の主鎖は強固な炭素原子間の共有結合により構成されている。そのため配向構造を形成させ応力方向に分子鎖を並べることで成形品の強度は向上する。また配向構造の形成に伴って分子鎖は均一に整列するため、結晶化度も増加する。Figure 3-2(b)に高度に延伸したポリエチレン試料の初期弾性率の結晶化度依存性を示す。高度に延伸処理し伸びきり鎖結晶が形成される条件では力学強度は飛躍的に向上し、ポリエチレン分子鎖の理想強度に近い値が得られることが報告されている³⁾。

3-1-3 高分子の配向結晶化

応力を受けて伸長された高分子はラウズ緩和とレプテーション緩和の2つの緩和機構で与えられた変形が解消される(Figure 3-3, 3-4)。ラウズ緩和は変形によって生じた分子鎖の伸長が収縮して平衡状態に戻る現象である。これによって隣接からみ合い点間のセグメント鎖はガウス分布となる。レプテーション緩和は分子鎖が管の中に存在すると仮定した場合にその管を抜け出すように動き、分子鎖に与えられた配向を解消する緩和現象である。このモードにより分子鎖全体の広がりもガウス分布となる。ラウズ緩和時間は分子量の2乗に比例し、レプテーション緩和時間は分子量の3乗に比例することが知られている。



Figure 3-3. (a)ラウズ緩和モデル, (b)レプテーション緩和モデルとレプテーション運動⁴⁾

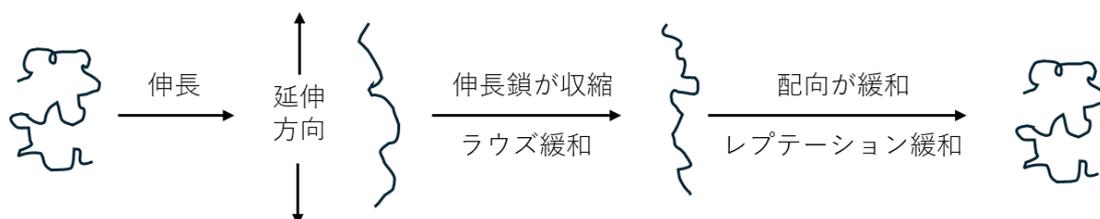


Figure 3-4. ラウズ緩和とレプテーション緩和

結晶性高分子の配向は、流動方向に整列した分子鎖がランダムな状態に緩和する前に結晶化することで固定化される。即ち配向構造の形成を促進するためには、緩和時間を長く、結晶化時間を短くすることが必要である。実際に配向形成を促進する手法として緩和時間を増大する超高分子量成分の添加⁵⁻⁹⁾や、流動方向に配向する繊維状核剤を利用する方法¹⁰⁻¹⁴⁾などが報告されている。

3-1-4 TPEE の流動場での結晶化挙動に関する研究

TPEE は熱可塑性エラストマーとして架橋ゴムとは異なり、加硫工程を経ることなく最終成形品を得ることができる。そのため押出成形や射出成形といった流動場を伴い生産効率に優れる方法での利用が主となる。

TPEE の成形加工に関しては数多くの報告が行われている¹⁵⁻²⁴⁾。工業的な検討として、TPEE の一次構造と成形加工条件の組み合わせによる構造形成・力学物性への影響が報告されている。例えば Richeson や Li はハードセグメント/ソフトセグメント比率の異なる TPEE を用い、延伸倍率が配向構造及び力学物性に与える影響について、熔融紡糸やフィルムの押出・延伸成形で検討している。これらの研究ではハードセグメント比率の高い TPEE の方が同一延伸倍率における配向構造の形成効果に優れ、力学物性の改質効果も高いことが報告されている¹⁷⁻¹⁹⁾。

より基礎的な検討として、流動場での結晶構造形成過程に関する研究も行われている。Zhu は等温結晶化や急冷処理、せん断を加えた際に TPEE が形成する結晶構造を、透過型電子顕微鏡により直接観察している。融点より 10℃程度低い過冷却状態でせん断を加えるとポリエチレンで報告されているようなシシケバブ構造が TPEE でも形成されることを確認している¹⁵⁾。また、Nébouy はレオロジー測定により TPEE の流動誘起結晶化の挙動を解析している。過冷却度が大きく、せん断速度が高くなると TPEE の流動誘起結晶化が生じることをレオメーターによる実験、および計算モデルから確認している^{22,24)}。しかしながら、

メルトメモリー効果が TPEE の流動特性、及び押出成形品の構造・力学物性に及ぼす影響について研究した例はこれまで報告されていない。

3-1-5 目的

本章ではメルトメモリー効果が TPEE の押出加工性、および配向構造の形成に及ぼす影響について研究した。2章で述べたように、TPEE は融点よりわずかに高い温度で溶け残り結晶を有しつつ、流動性を示す。この溶け残り結晶は物理的なネットワークとして溶融弾性を向上し、配向緩和を遅らせる効果があると期待される。さらに自らの結晶による結晶化促進効果も発現するため、この温度で成形した場合には配向構造の形成力が向上する可能性があると考えられる。

まずは TPEE のメルトメモリー効果の有無による流動挙動への影響を熱分析、レオロジー測定から詳細に確認した。また、実際に押出成形と延伸処理を行い成形加工性への影響を評価した。さらに得られたストランドの構造及び力学物性の評価を行い、構造形成・力学物性へのメルトメモリー効果の影響を考察した。

3-2 実験

3-2-1 試料作製

TPEE(ポリエステル系エラストマー; Hytrel 5557, 東レ・デュポン, メルトフローレート (MFR)=8 g/10 min (230 °C, 2.16 kgf))を用いた。融点およびショア D 硬度のカタログ値はそれぞれ 208 °C、55 である。TPEE の構造解析に関する過去の報告をもとに核磁気共鳴装置(NMR)による一次構造解析を実施した結果、本材料のハードセグメント量は 65 wt.%, ソフトセグメントは 35 wt.%であることが判明している。成形中の加水分解を抑制するため、試料は真空オーブンで 100 °C, 5 時間乾燥させて使用した。

レオロジー測定に用いたフィルムは圧縮成形機 (Table-type testpress, テスター産業) を用いて作製した。240 °Cで 15 分間溶融させた後、10 MPa の圧力で 3 分間加圧した。その後 5 °Cに設定した冷却プレスで 2 分間圧をかけて冷却し作製した。

キャピラリーレオメーター(140 SAS-2002, 安田精機製作所)を用いて押出ストランドを作製した。管壁における見かけのせん断速度は 73 s^{-1} 、温度は 220 °C, 230 °C, 240 °Cの 3 水準で実施した。長さが 10 mm、直径が 1 mm の円筒ダイを使用した。ダイの流入角は 180°である。ストランドは延伸無し、もしくは延伸比 5 倍で作製した。延伸ストランドは Figure 3-5 に示すテンションディテクター付きの延伸装置(PLS-0.2KC, 日本電産シンボ)を使用して作製した。

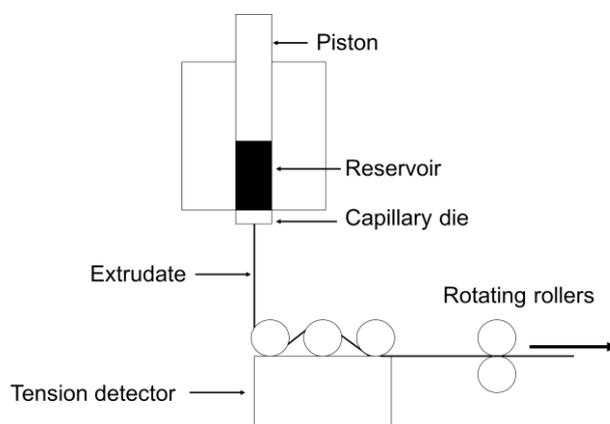


Figure 3-5. テンションディテクター付きの延伸装置

3-2-2 測定

(1) 示差走査熱量測定

示差走査熱量計(DSC) (DSC8500、パーキンエルマー)を用いて、各溶融温度で生じる試料のメルトメモリー効果を評価した。測定は窒素雰囲気下で行い、TPEE ペレット約 3 mg の試料をアルミニウム製のパンに載せて測定に供した。測定は以下の手順で実施した。

(ア)80 °C/min で 260 °Cまで昇温し 3 分間保持。ペレット成形時の熱履歴を除去

(イ)30 °C/min で 20 °Cまで冷却

(ウ)80 °C/min で種々の溶融温度(T_1)まで昇温し 5 分間保持

(エ)30 °C/min で T_1 から 20 °Cまで冷却し、 T_1 に依存した結晶化ピークを評価

(オ)80 °C/min で 20 °Cから 260 °Cまで昇温し、 T_1 に依存した融解ピークを評価

また、成形後のストランドの結晶性評価も同じ装置で実施した。昇温中の再結晶化の影響を除くため、80 °C/min の昇温速度で実施した。

(2) 溶融粘弾性測定

回転式レオメーター(MCR301, アントンパール)を用いて動的粘弾性の周波数依存性を測定した。測定には角度 2°、直径 25 mm のコーンプレートを用いた。各測定は試料を 15 分予熱した後に実施した。なお温度のオーバーシュートは 1 °C以内として実施した。

周波数依存性の測定は 220, 230, 240 °Cで行い、628 rad/s から 0.158 rad/s の範囲で実施した。

各温度における応力緩和特性を評価した。220 °C, 230 °C, 240 °Cのいずれの温度でも線形領域である 10%の歪で測定した。

せん断応力の時間成長曲線の評価をせん断速度 10 s⁻¹、温度 220 °C, 230 °C, 240 °Cで実施した。せん断応力、第一法線応力差のせん断速度依存性についても同様の温度で測定を行った。せん断速度は 0.1 s⁻¹ から 8.5 s⁻¹ の範囲で実施した。

(3) 定常流せん断粘度測定

キャピラリー式レオメーター(140 SAS-2002, 安田精機製作所)を用いて定常流せん断粘度を 220 °C, 230 °C, 240 °C でせん断速度 10 s^{-1} から 10^3 s^{-1} の範囲で測定した。ダイ壁面での滑りの影響を評価するため、 $L/D=10/1$ (mm/mm), $L/D=20/2$ (mm/mm) の 2 種類の円筒ダイを用いて評価を行った。なお Bagley 補正および Rabinowitsch 補正は実施していない。ドローダウン力、即ち試料の溶融張力は $L/D=10/1$ (mm/mm) のダイを用い、せん断速度 73 s^{-1} 、延伸比 5 倍で測定を行った。

(4) 偏光顕微鏡観察

押出ストランドの配向複屈折の評価は偏光顕微鏡 (DMPLP, ライカ) とコンペンセーターを用いて実施した。複屈折(Δn)は位相差をサンプルの厚みで除して計算した。測定用の試料は回転式マイクローム(RX-860, 大和光機工業)を用いて作製した。押出ストランドを側面から $30 \mu\text{m}$ ずつスライスし、試料中心部の切片を測定に供した。

ストランドの溶融状態・再結晶化時における配向構造の変化は、ホットステージ(FP82HT, メトラー・トレド)を用いて加熱しながら偏光顕微鏡観察を行い確認した。各試料の薄片をカバーガラスにはさみ、220 °C もしくは 230 °C まで $20 \text{ °C}/\text{min}$ の昇温速度で昇温し、25 °C まで $30 \text{ °C}/\text{min}$ で降温して融解・結晶化挙動を評価した。

(5) 二次元広角 X 線回折/小角 X 線散乱測定

二次元広角 X 線回折は X 線回折装置(Smart Lab, リガク)、およびディテクター(HyPix-4000, リガク)を用いて測定を行った。電流・電圧はそれぞれ 45 kV および 200 mV で、露光時間は 10 分として測定した。

二次元小角 X 線散乱は X 線散乱装置(Nano- Viewer, リガク)、およびディテクター (HyPix-4000)を用いて測定を行った。電流・電圧はそれぞれ 40 kV および 30 mA で、露光時間は 15

分として測定した。

Figure 3-6 に示すように、測定は試料延伸方向に対し垂直に X 線を照射した Side view と水平に照射した End view の 2 つの方法で実施した。End view のサンプルはカミソリの刃で約 0.5 mm の厚みにスライスして測定に用いた。

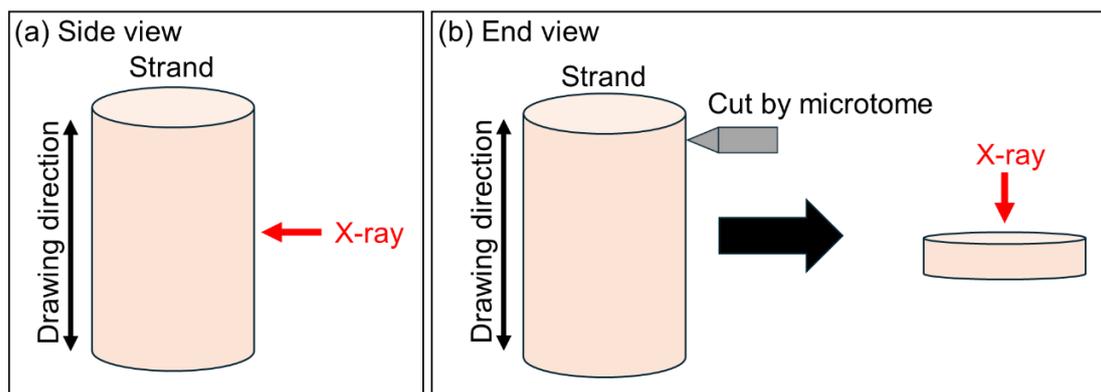


Figure 3-6. X 線照射方向の模式図 (a) Side view, (b) End view

(6) ラマンスペクトル測定

ラマンスペクトルの測定はラマン顕微鏡(T64000, 堀場製作所)を使用し、波長 532 nm および 50 mW の入射レーザーを使用して実施した。入射光と散乱光はそれぞれ半波長板と偏光子を使用して偏光処理した。ストランドの偏光スペクトルの評価は、 hh 方向および vv 方向で実施した。ここで h はストランド軸に対して水平方向、 v は垂直方向を意味し、前者と後者の文字はそれぞれ散乱光と入射光を示す。各ラマンスペクトルは 60 秒の露光時間で取得し、8 回積算した。

(7) 引張試験

各温度で押し出したストランドの引張特性は引張試験機(EZ-LX HS, 島津製作所)を用いて測定した。25 °C の温度で引張速度は 100 mm/min で測定した。工学歪は初期のゲージ長 30 mm をもとにゲージ間距離の変化から算出した。

(8) 動的引張弾性率測定

動的粘弾性測定装置(Rheogel-E4000, UBM)を用いてストランドの動的粘弾性を評価した。

周波数は 10 Hz, 昇温速度は 2 °C/min, -100 °C~200 °Cの温度範囲で測定した。

3-3 結果と考察

3-3-1 熱特性・溶融レオロジー特性の評価

3-3-1-1 熱分析によるメルトメモリー効果の評価

各保持温度 T_1 から冷却した際の DSC 降温曲線、およびその後の DSC 昇温曲線を Figure 3-7 に示す。本手法は結晶性高分子のメルトメモリー効果を簡便に評価する方法として広く用いられている^{25,26)}。 $T_1=225$ °C以上では結晶化温度は T_1 に依存せずほぼ一致した。一方、 $T_1=220$ °Cから冷却した際には、より高い T_1 から冷却した場合に比べ 20 °C以上高温側に結晶化温度がシフトした。また、その後の DSC 昇温曲線でも $T_1=225$ °C以上では結晶融点に変化は観測されなかったのに対し、 $T_1=220$ °Cでは融点が約 2 °C高い温度で観測された。即ち本材料は 220 °Cまではメルトメモリー効果を示すものの、225 °C以上ではメルトメモリー効果を示さないことが示唆された。

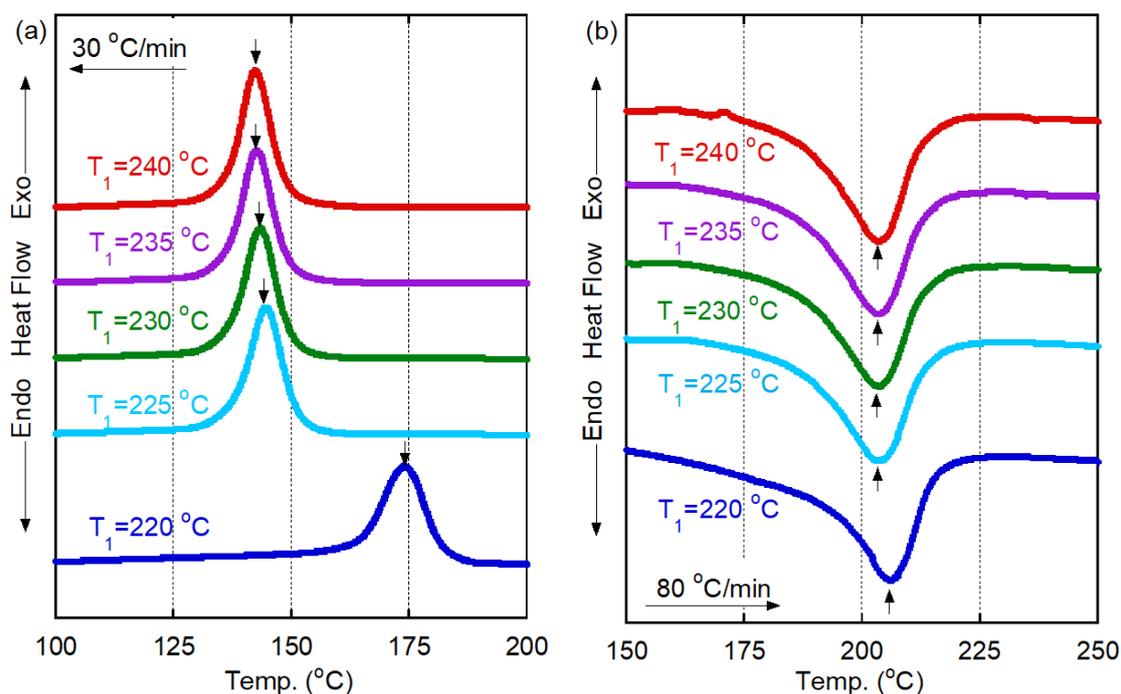


Figure 3-7. (a)各保持温度 T_1 からの DSC 降温曲線, および(b)その後の DSC 昇温曲線

3-3-1-2 動的せん断弾性率の周波数依存性

Figure 3-8 に 220 °C, 230 °C, 240 °Cにおける動的せん断弾性率(貯蔵弾性率 G' ; 損失弾性率 G'')の角周波数依存性を示す。220 °Cでは試料は低角周波数側で弾性率の増加が確認された。2章で述べた結果を踏まえると、この低角周波数側での G' ; G'' の増加は測定中に 220 °Cで溶け残った結晶が成長したために生じたと考えられる。一方、230 °C, 240 °Cの測定では周波数の低下とともに G' は傾き 2, G'' は傾き 1 で低下し、試料が均一な熔融状態を形成していることが示唆された。すなわち本試料は 225 °C付近の温度を境に熔融挙動が変化することを示しており、DSC で確認したメルトメモリー効果の発現温度範囲と対応する。

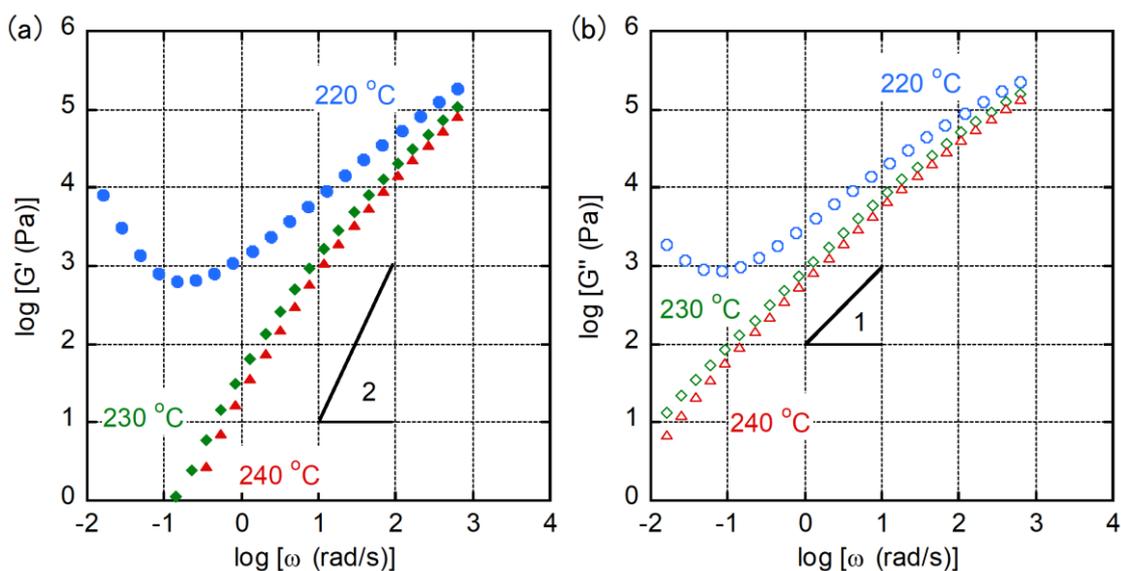


Figure 3-8. せん断貯蔵弾性率(G'), および損失弾性率(G'')の角周波数依存性

3-3-1-3 応力緩和特性

Figure 3-9 に各溶融温度における試料の応力緩和特性を示す。図中の τ_1 は緩和曲線の傾きから求めた最長緩和時間である。230 °C, 240 °Cでは緩和弾性率 $G(t)$ はべき乗則に従い低下することが確認された。一方で 220 °Cでは時間経過とともに傾きが低下する傾向が確認され、他の温度に比べて緩和時間が著しく長くなることが分かった。この長時間緩和の出現は試料中に緩和を阻害するネットワーク構造、即ち結晶が存在することを示唆している。

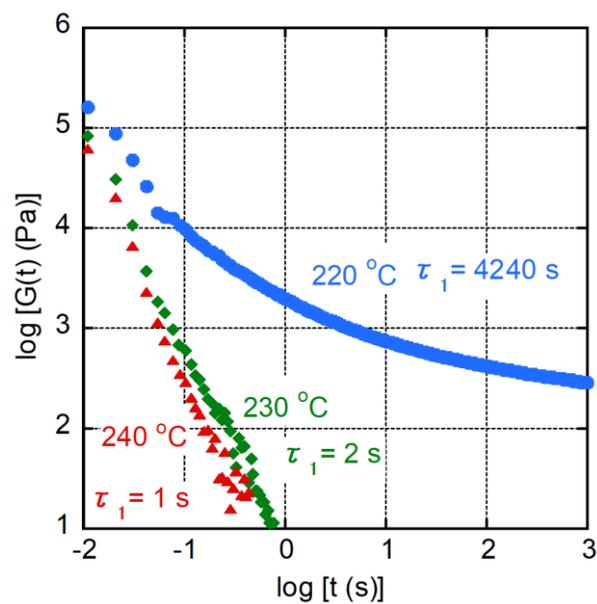


Figure 3-9. 各温度における緩和弾性率 $G(t)$

3-3-1-4 せん断応力及び第一法線応力差の時間成長曲線

Figure 3-10 (a)に各温度におけるせん断応力 σ^+ の時間成長曲線を示す。なお図中の破線は Figure 3-8 の線形粘弾性を一般化マクスウェルモデルでフィッティングし、得られたパラメータから計算した時間成長曲線である。220 °Cでは計算値よりも低い応力でオーバーシュートが見られ、シアリング特性を示すことが確認された。なお応力の最大値におけるせん断歪量は約 2.85 であった。この 220 °Cにおける強い非ニュートン特性はせん断流動において溶け残り結晶に由来するネットワークが崩壊していることを示している。一方、230 °C, 240 °Cではせん断応力は速やかに一定の値まで増加し、そのせん断応力は計算値とほぼ一致した。

Figure 3-10(b)に第一法線応力差 N^+ の時間成長曲線を示す。こちらもせん断応力と同じく、220 °Cで顕著な第一法線応力差の増大傾向を示した。これらの結果はせん断速度 10 s^{-1} の入力は 220 °Cにおける平均緩和時間よりも長いことを示している。

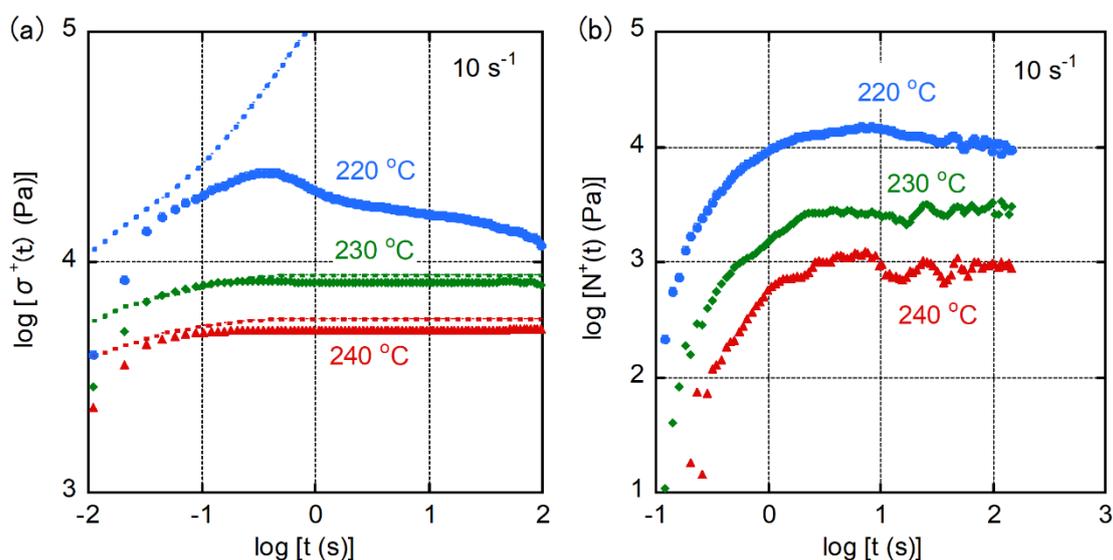


Figure 3-10. (a)せん断応力 σ^+ の成長曲線 (破線は計算値),

(b) 第一法線応力差 N^+ の成長曲線

3-3-1-5 定常流せん断応力及び第一法線応力差のせん断速度依存性

Figure 3-11 に定常流せん断応力、及び第一法線応力差のせん断速度依存性を示す。すべての温度においてせん断応力はせん断速度と共に増加する傾向が確認されたが、220 °Cではその傾きは小さかった。第一法線応力差は230 °C, 240 °Cではせん断速度に応じて増加する傾向が確認された。しかしながら220 °Cでは他の温度よりも明らかに高い値を示し、そのせん断速度に対する依存性も弱いことが分かった。これらの結果も220 °Cにおいて熔融弾性に寄与するネットワーク構造が存在することを示しており、これまでの熱分析、レオロジー測定の結果と対応する。

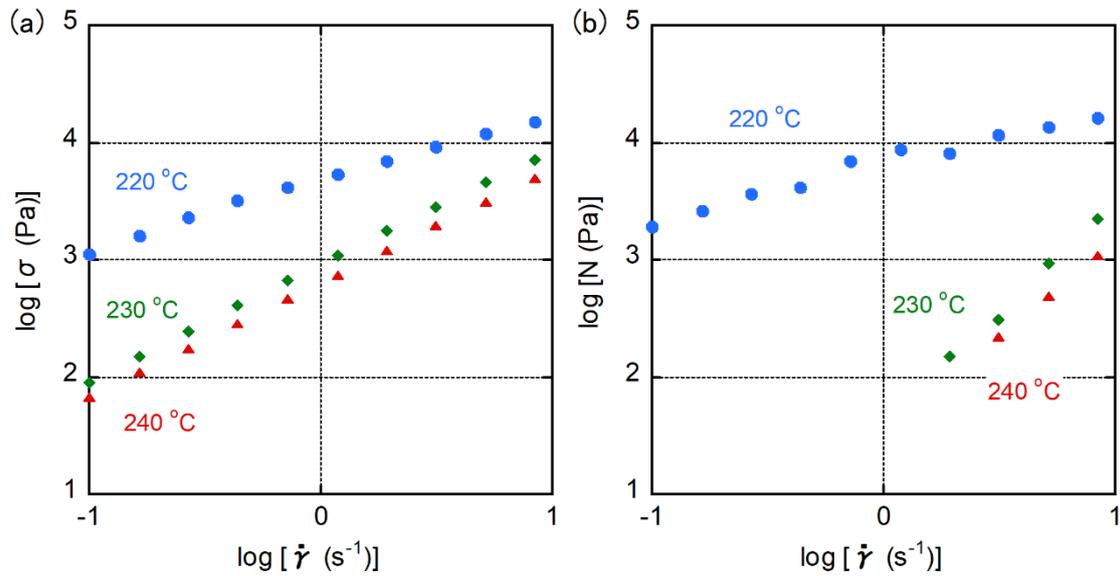


Figure 3-11. 定常状態での(a)せん断応力 σ , (b)第一法線応力差 N のせん断速度依存性

3-3-2 キャピラリーレオメーターによる押出加工特性の評価

せん断粘度 η のせん断速度依存性を Figure 3-12(a)に示す。すべての温度において高せん断速度領域で典型的な非ニュートン性を示した。なお図中に示す白抜きのデータは同じ長さ/直径比で異なる寸法のダイを使用した場合のデータである。230 °Cではダイの寸法が変化してもその粘度は一致し、ダイ壁面での滑りは生じていないことが分かった。一方、220 °Cでは見かけの粘度に変化が確認され、ダイ壁面での滑りが生じていることが示唆された。

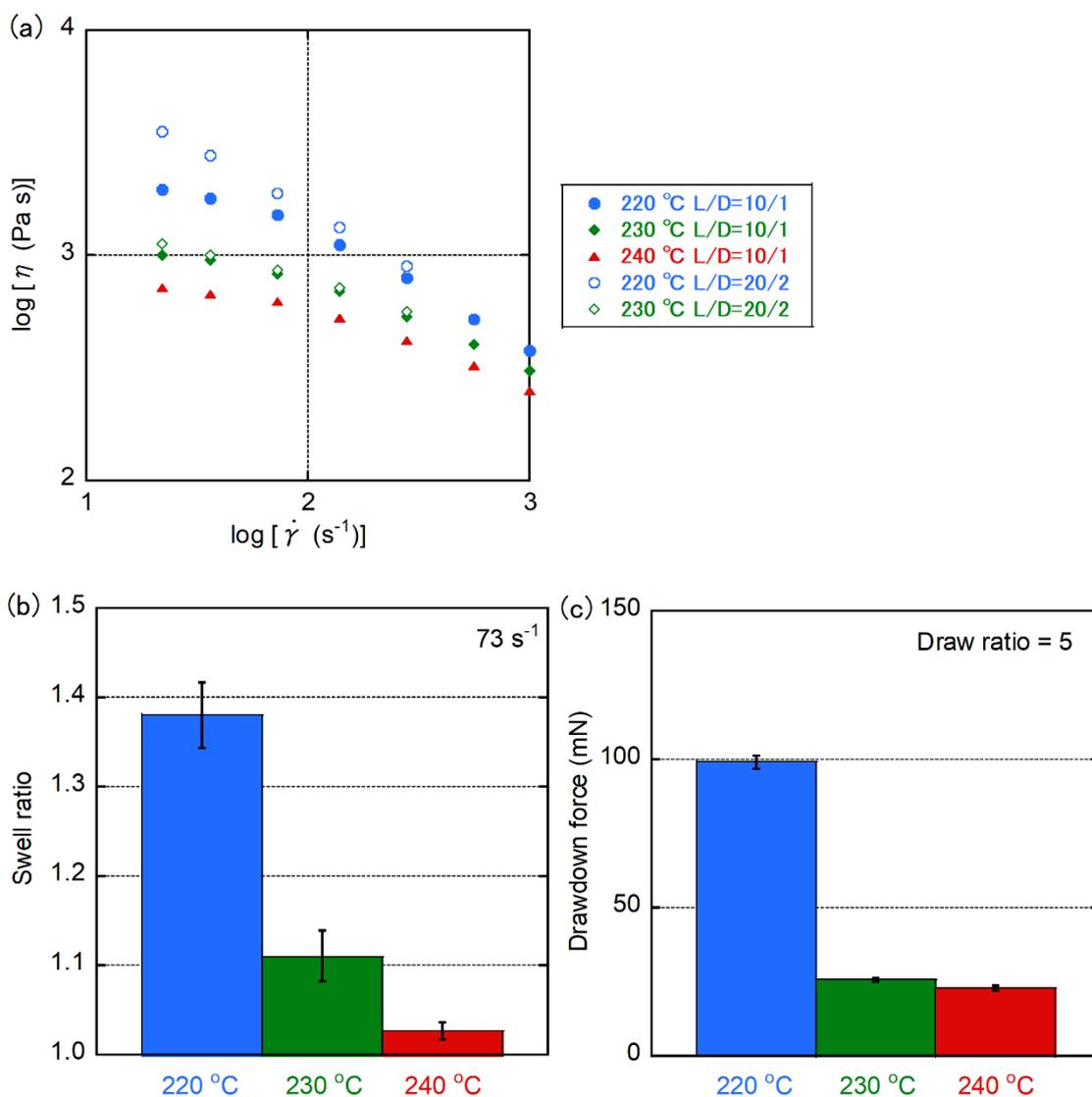


Figure 3-12. (a) 各温度におけるフローカーブ, (b) スウェル比, (c) ドローダウン力

73 s⁻¹のせん断速度で押し出したストランドのスウェル比を Figure 3-12(b)に示す。220 °Cにおけるスウェル比は他の温度に比べて高い値を示した。これはレオロジー測定で確認された緩和時間および法線応力差の増大と対応する。

73 s⁻¹で押し出したストランドの延伸比5倍の条件におけるドローダウン力を Figure 3-12(c)に示す。220 °Cにおけるドローダウン力は他の温度に比べて非常に高い値を示した。本現象はネットワーク構造の存在により増加した伸長粘度や急速な結晶化に起因すると考えられる²⁷⁾。

3-3-3 延伸比5倍で成形したストランドの構造評価

3-3-3-1 偏光顕微鏡観察による配向評価

Figure 3-13 に延伸比5倍で成形したストランドから切り出した薄片の偏光顕微鏡画像を示す。230 °C, 240 °C押出成形体には球晶構造が観察された。即ち結晶配向が小さい、もしくは無いことを示している。一方、220 °C押出成形体には球晶構造は見られず配向構造を形成していることが分かった。またストランド内部に比べてストランド外側は顕著な配向となっている。これはダイを通過する際のせん断速度がストランド内側よりも外側の方が高いことに起因すると考えられる²⁸⁾。コンペンセーターを用いて定量化した配向複屈折率 Δn は表面から0.05 mmの位置で 1.025×10^{-2} であり、中心部では 0.609×10^{-2} であった。

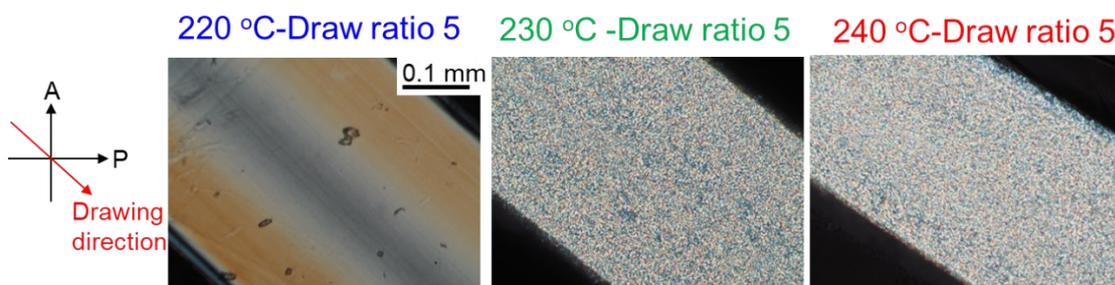


Figure 3-13. 押出ストランドの偏光顕微鏡画像

また、Figure 3-14 に 220 °C で押し出したストランド切片を各温度で加熱した際の融解・結晶化挙動を示す。ホットステージで 220 °C まで加熱し室温まで冷却した場合、ストランドの配向構造は維持されることが判明した。一方、230 °C まで加熱し室温まで冷却した場合、配向は消失し球晶構造を形成した。即ち 220 °C で押し出したストランドは 220 °C 付近の温度まで強いメルトメモリー効果を示すことが確認された。

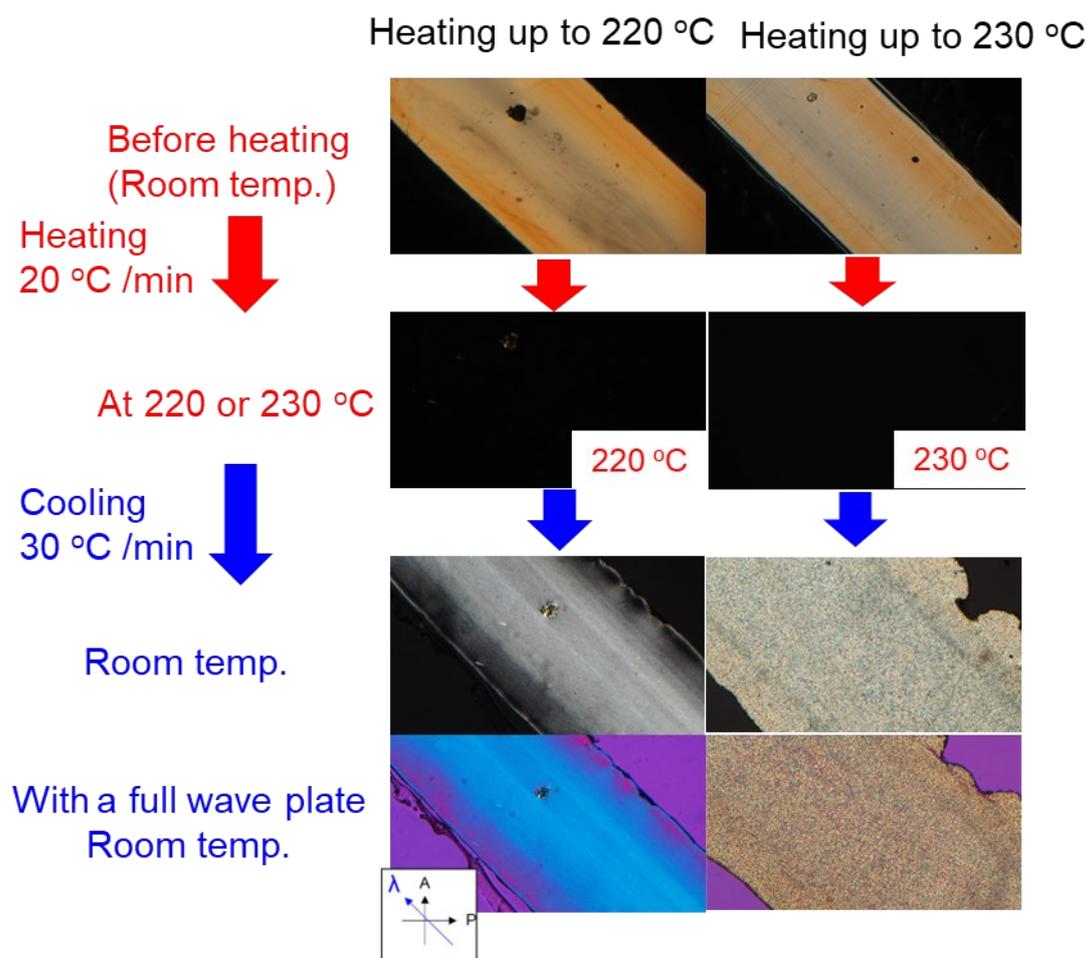


Figure 3-14. 220 °C で押し出したストランド切片の各温度での融解・結晶化挙動

3-3-3-2 示差走査熱量測定によるストランドの結晶化度評価

Figure 3-15 に各温度で押し出したストランドの DSC 昇温曲線を示す。各試料の融解熱量 (Δh)にはほとんど差がなかった。一方、220 °Cで押し出したストランドは 230 °C付近に 2 つ目の融解ピークが観測された。この融点は TPEE のハードセグメントである PBT の一般的な融点(223~230 °C)^{29,30)}以上であり、PBT の平衡融点(245 °C)³¹⁾に迫る値であることから、延伸過程で形成された伸びきり鎖結晶であると考えられる^{32,33)}。Figure 3-14 で確認された 220 °C押し出ストランドの強いメルトメモリー効果は、この高温側の融点の存在によるものと考えられる。

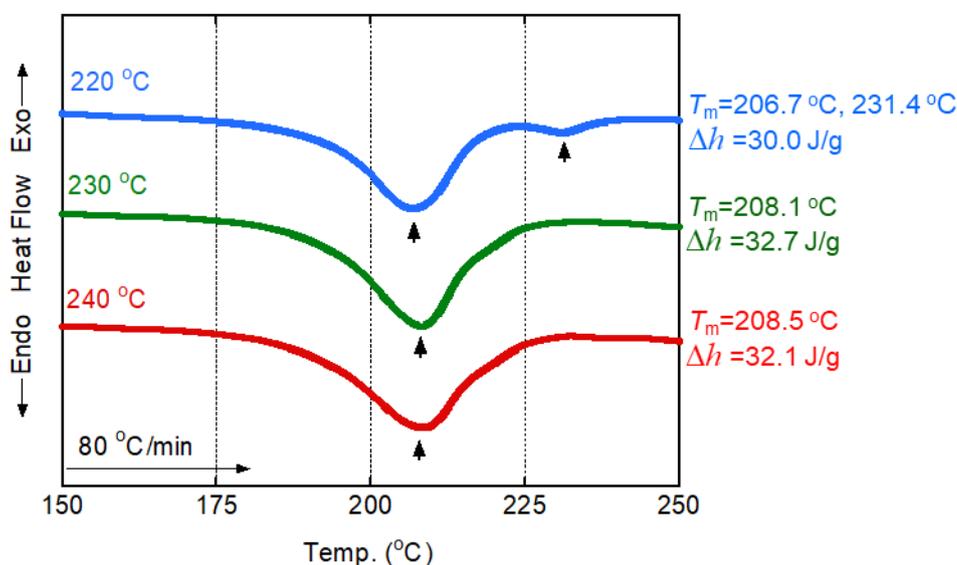


Figure 3-15. 各温度で押し出したストランドの DSC 昇温曲線

3-3-3-3 広角 X 線回折

Figure 3-16(a)に一次元広角 X 線回折(1D-WAXD)の測定結果を示す。図中に過去の報告より帰属した各ピークのミラー指数を示す^{18,34)}。Figure 3-16(b)および(c)に示すように、ピークフィッティングを行い各ストランドの結晶化度 χ_c を式(3-1)より算出した。

$$\chi_c = \frac{\sum_i I_{ci}}{\sum_i I_{ci} + I_a} \quad (3-1)$$

ここで I_{ci} と I_a はそれぞれ結晶部と非晶部のピーク面積である。後述の Figure 3-17 に示すように Side view から測定した 2D-WAXD プロファイルには配向が見られたため、結晶性の比較は無配向状態であった End view のデータを用いて実施した。220 °C及び 240 °Cで押し出したストランドの結晶化度はそれぞれ 31%, 34%とほぼ同等であり、DSC の融解エンタルピーの測定結果と対応した。しかしながら、220 °Cで押し出したストランドの回折ピーク形状は明らかにシャープであった。主要ピークの半値幅を比較すると、(010)面と(100)面におけるピーク半値幅は 220 °Cで作製したストランドでは 0.65°および 1.00°であったが、240 °Cで押し出したストランドでは 1.33°、および 1.54°であった。これらの結果は 220 °Cで押し出したストランドの方が 240 °Cで押し出したストランドに比べ、結晶の規則性が高いもしくは結晶のサイズが大きいことを示している。

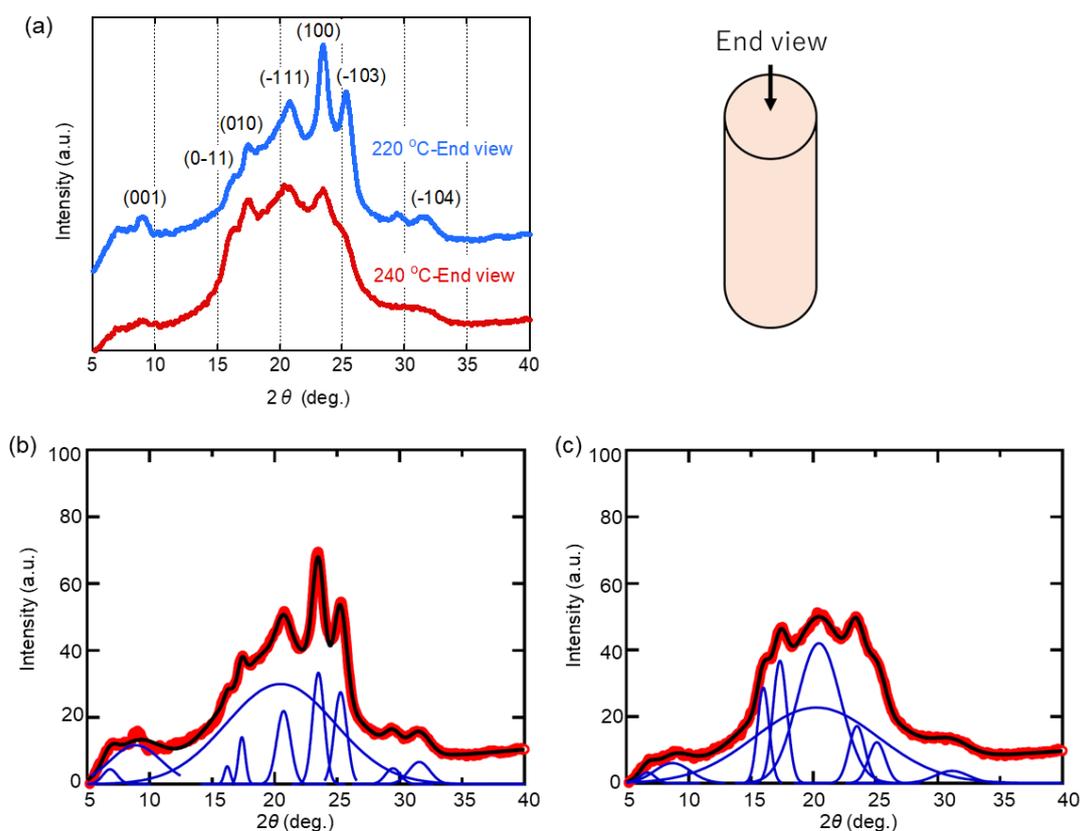


Figure 3-16. (a) 220 °C押し出成形体, 240 °C押し出成形体の End view の 1D-WAXD プロファイル, (b) 220 °C押し出成形体フィッティング結果, (c) 240 °C押し出成形体フィッティング結果

Figure 3-17 に 220 °C押出成形体、240 °C押出成形体の 2D-WAXD 画像を示す。図中には TPEE の主な結晶回折面である(010)面、および(100)面の位置を示した^{18,34)}。240 °C押出成形体は Side view, End view どちらもピーク強度の方位角依存性は確認されず、結晶がランダムな配向を示していることが分かった。この結果は偏光顕微鏡で観察した球晶構造の存在と対応する。一方で 220 °C押出成形体では End view には配向は観測されなかったものの、Side view では配向構造を示すことが分かった。

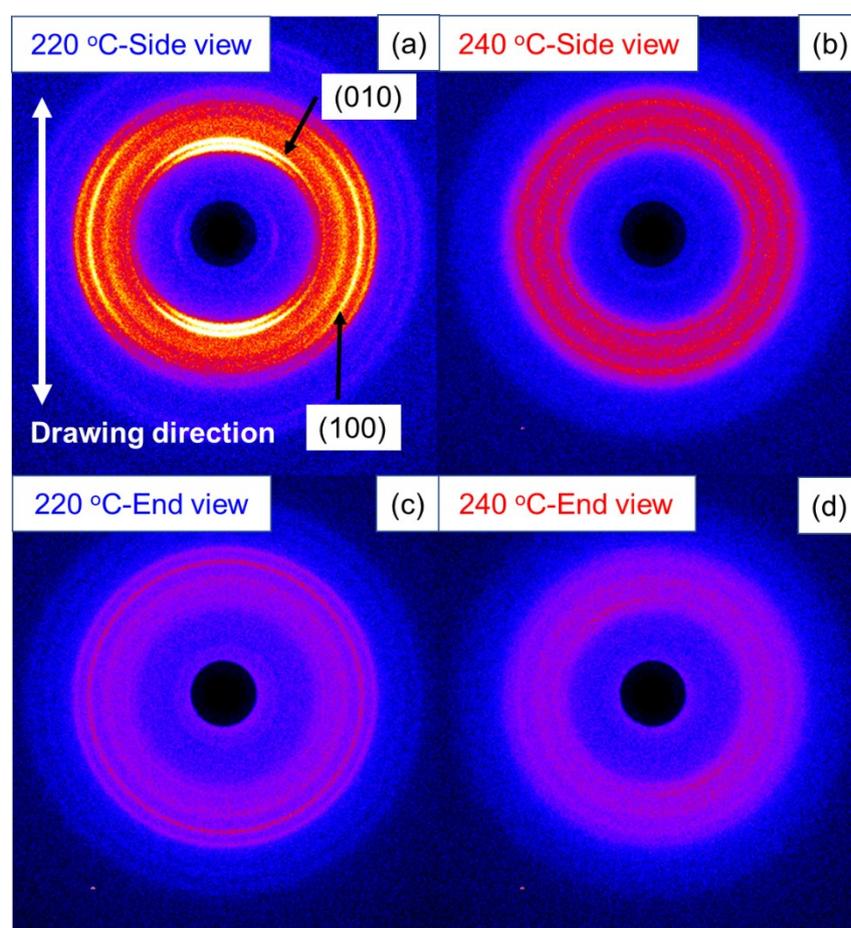


Figure 3-17. スtrandの 2D-WAXD 像 : (a) 220 °C押出成形体-Side view, (b) 240 °C押出成形体-Side view, (c) 220 °C押出成形体-End view, (d) 240 °C押出成形体-End view

さらに興味深いことに(100)面は押出・延伸方向に対応する配向が確認されたのに対し、(010)面は押出・延伸方向に対し垂直にピークが観測された。これらの結果は結晶のc軸、すなわち分子鎖の方向が押出・延伸方向とは垂直の方向に配向していることを示唆している (Figure 3-18)。

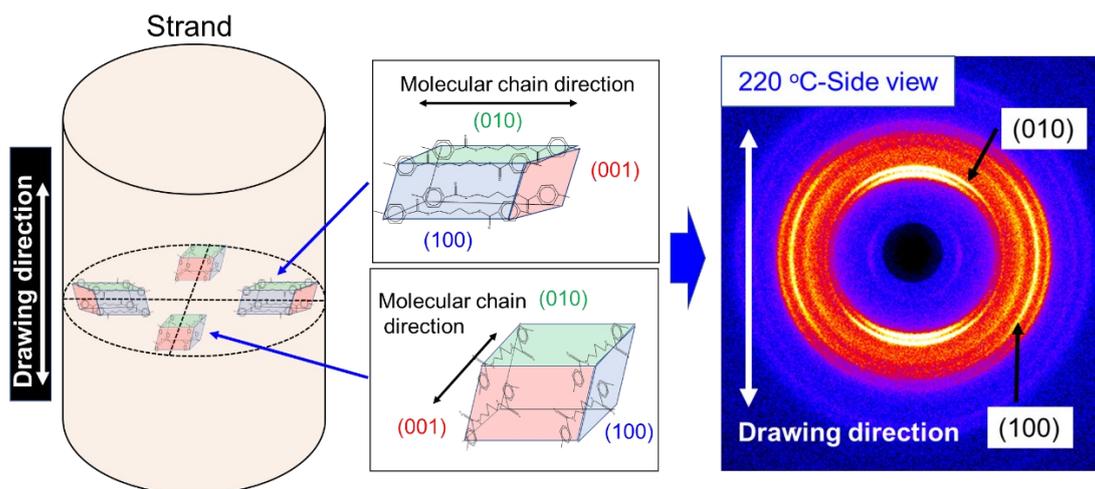


Figure 3-18. 220 °C押出成形体の結晶配向のイメージ図

また、ストランドの内部と外部で不均一な結晶構造ができていている可能性について確認するため、Figure 3-19 に示すようにストランド内部およびストランド外部における結晶配向について2D-WAXDで評価した。

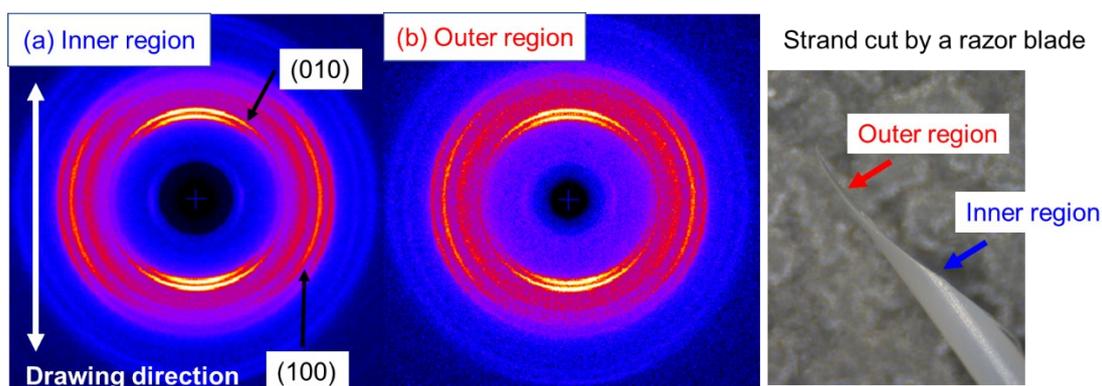


Figure 3-19. 220 °C押出成形体の Side view から測定した 2D-WAXD 画像： (a)内部, (b)表層

その結果、ストランド内部とストランド外部で結晶の配向状態に差は観測されず、共に結晶が押出・延伸方向に対して垂直に配向していることが分かった。

なお、Figure 3-13 の偏光顕微鏡観察では 220 °C 押出成形体は押出・延伸方向への配向が観察されていた。偏光顕微鏡観察では結晶部と非晶部の平均的な配向状態が観察されることを踏まえると、非晶部は押出方向に強く配向していると推察される。

3-3-3-4 小角 X 線散乱

Figure 3-20 に 220 °C, 240 °C で押し出したストランドの 2 次元 SAXS 像 (Side view) を示す。

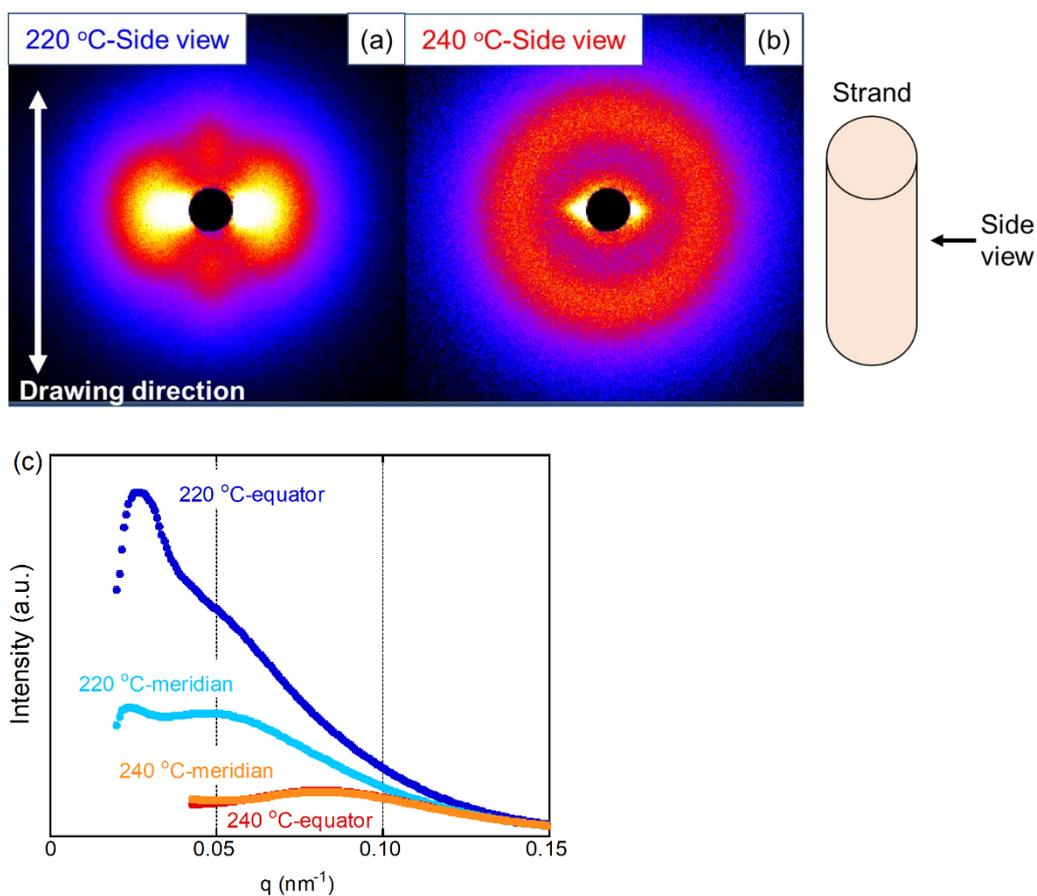


Figure 3-20. (a) 220 °C 押出成形体-Side view から測定した 2D-SAXS 像,

(b) 240 °C 押出成形体-Side view から測定した 2D-SAXS 像, (c) 1 次元 SAXS プロファイル

220 °C押出成形体は押出・延伸方向と垂直な方向に散乱を示した。また、子午線方向に現れた弱い散乱は強く配向した非晶鎖に由来するものと考えられる。一方、240 °C押出成形体では同心円状の散乱が観測された。即ち 220 °Cで押出成形体はラメラ晶が赤道方向に配向しているが、240 °C押出成形体では配向を持たないことを示しており、WAXD の測定結果と対応する。

3-3-3-5 ラマン分光測定

Figure 3-21 に 220 °C押出成形体のラマンスペクトルの測定結果を示す。1614 cm^{-1} , 1715 cm^{-1} のラマンバンドはそれぞれベンゼン環の C=C 結合と C=O 結合に対応する³⁵⁾。1614 cm^{-1} の散乱は結晶と非晶両方で生じ、1715 cm^{-1} の散乱は主に結晶鎖より生じる³⁵⁾。また、1614 cm^{-1} と 1715 cm^{-1} のラマン散乱の主方向は共にその振動方向が分子鎖方向と一致するため、単純な一軸配向した繊維では *hh* 条件で取得したデータは *vv* 条件よりも 1614 cm^{-1} , 1715 cm^{-1} のどちらのピークも強い散乱を示す³⁶⁾。Side view では *vv* 条件における 1715 cm^{-1} の散乱は *hh* 条件よりも強い。これは結晶鎖が分子鎖方向に対して垂直に配向していることを示している。また、1614 cm^{-1} のバンドは *hh* 条件の方が *vv* 条件よりも高くなり、結晶と非晶の平均的な配向としては分子鎖方向を向いていることを示している。一方、End view からの測定では *hh*, *vv* ともに強度は等しく、結晶鎖と非晶鎖はどちらもランダムであることを示している。これらの結果は WAXD, 偏光顕微鏡観察の結果と対応している。

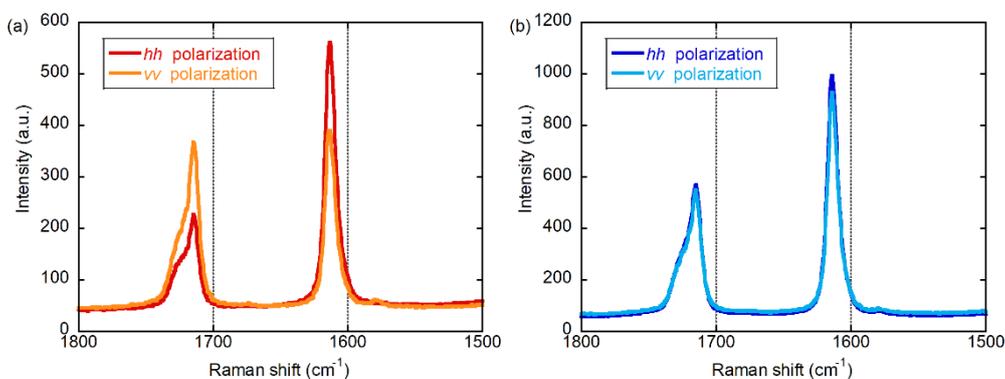


Figure 3-21. 220 °C押出成形体の(a)Side view, (b)End view の偏光ラマンスペクトル

これまでの種々の構造解析の結果を踏まえた 220 °C 押出成形体の構造モデルを Figure 3-22 に示す。

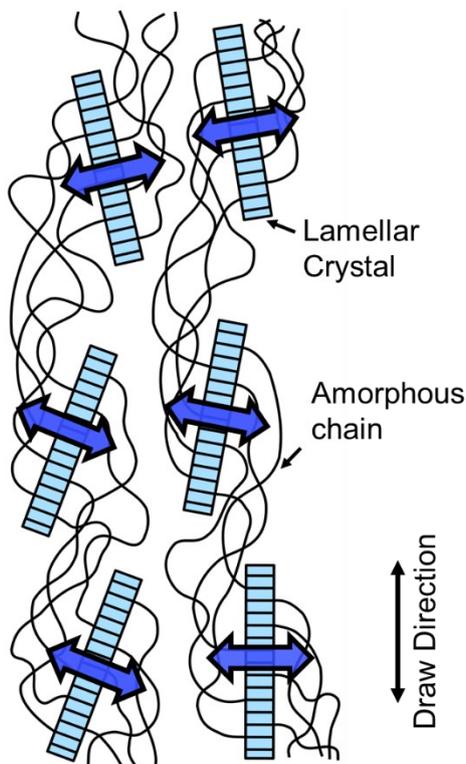


Figure 3-22. 220 °C 押出成形体の構造モデル

非晶鎖は押出・延伸方向に配向しているが、ラメラ晶は押出・延伸方向と垂直に配向していると想定される。この独特の配向は 220 °C で溶け残った結晶の存在に起因すると考えられる。TPEE のような多ブロック型コポリマーでは、ハードセグメントが数 1000 程度の分子量のブロックに区切られてしまっているため、ラメラ晶は巾方向に成長することができない。実際に透過型顕微鏡などによる観察で、ラメラ晶の幅と巾の比、即ちアスペクト比が大きいことが確認されている^{15,37)}。押出時におけるラメラの流動挙動を考えると、せん断流動の際、溶け残ったラメラ晶は抵抗力を下げるため巾方向が流動方向に向くように配向すると想定される。そのため 220 °C 押出成形体では結晶鎖が押出・延伸方向に対して垂直に配向したのではないかと考えられる。一方、非晶鎖は溶け残り結晶の存在に由来する緩和時

間の増大、および結晶化速度の上昇により、配向緩和する前に構造が固定化されたため、押出・延伸方向に配向したと考えられる。このような結晶と非晶の交差配向は融点よりも十分に高い温度で成形し、一軸延伸配向した PBT ホモポリマーおよび TPEE では観測されない。融点よりも十分に高い温度で形成された配向は、結晶が完全熔融した後、配向した非晶鎖の一部から折り畳みラメラ晶が形成されるため、結晶鎖も非晶鎖も共に押出方向に配向する^{18,19)}。よってこの特徴的な交差配向は 220 °C の温度で溶け残った結晶に由来すると考えられる。

3-3-4 延伸比 5 倍で成形したストランドの力学物性評価

3-3-4-1 引張特性

Figure 3-23 (a), (b) に各温度で押し出したストランドの応力-歪曲線を示す。230 °C, 240 °C 押出成形体に対し、220 °C 押出成形体は明らかに高い弾性率と降伏応力を示した。構造解析の結果を踏まえると、これらの力学物性の変化は結晶および非晶鎖の配向や、結晶の規則性もしくはサイズが増加したことに由来すると考えられる。また、220 °C 押出成形体は降伏点以降のひずみにおいて、歪の上昇に伴う応力の増大、即ち歪硬化性が 230 °C, 240 °C 押出成形品に比べて低下している。Sbrescia は TPE の歪硬化現象はソフトセグメントの歪誘起結晶化に起因すると報告している³⁸⁾。220 °C 押出成形体ではより大きく剛直なラメラ晶が存在し、引張変形時の非晶鎖の配向を抑制するため、歪硬化現象が生じにくかったと推測される。

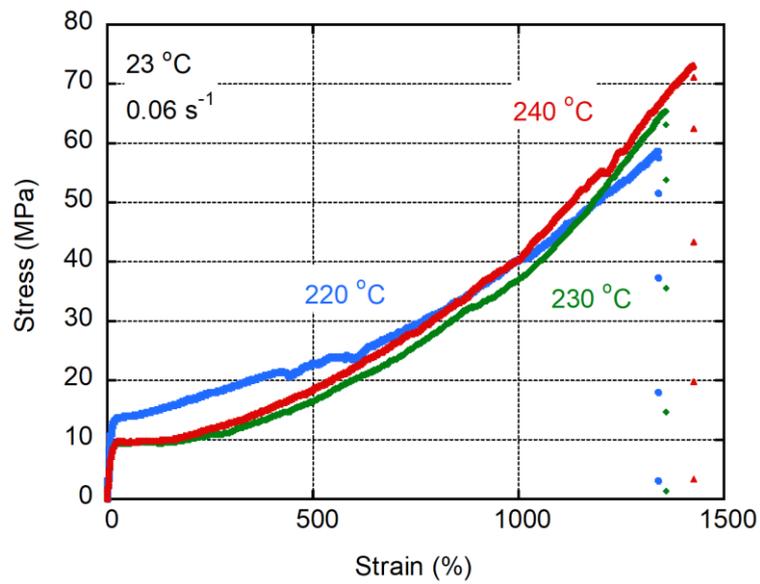


Figure 3-23(a). 各温度で押し出したストランドの応力-歪曲線(全体図)

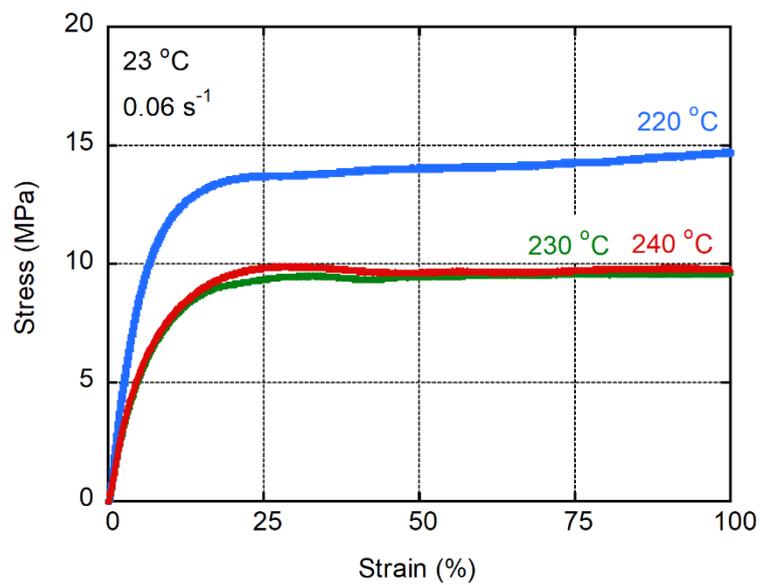


Figure 3-23(b). 各温度で押し出したストランドの応力-歪曲線(拡大図)

3-3-4-2 動的引張弾性率の温度依存性

Figure 3-24 に動的引張弾性率の温度依存性を示す。220 °C押出成形体は全ての温度領域で 230 °C, 240 °C押出成形体よりも高い貯蔵弾性率 E' を示し、引張試験と対応する結果となった。Baeza はトポロジカルモデルを用いた計算により、ゴム状領域の弾性率が結晶のサイズに対応して増大することを報告している³⁹⁾。220 °C押出成形体のゴム状領域における高い E' は結晶のサイズの増大に起因すると考えられる。

また、220 °C押出成形体の $\tan \delta$ ピークはより高い温度で押し出したストランドに比べ、低温側にシフトした。種々の構造解析の結果を踏まえると、発達した結晶構造を形成することで非晶相中に溶解するハードセグメント量が減少したためと考えられる。

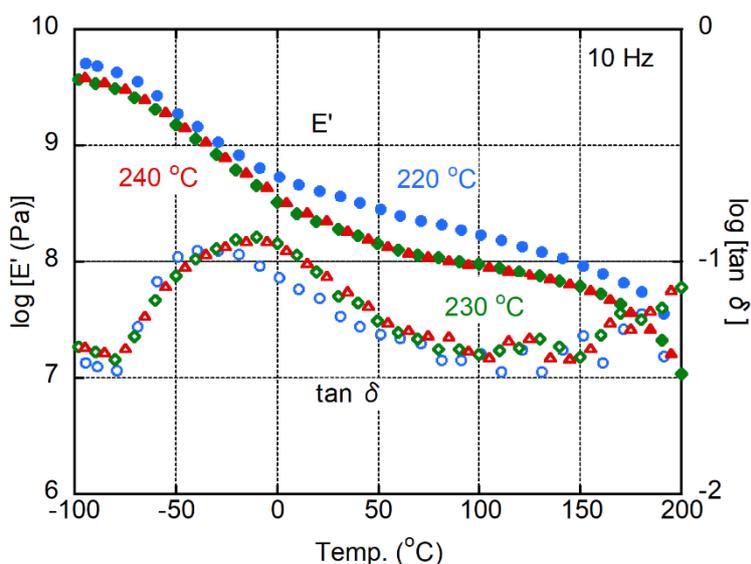


Figure 3-24. 各ストランドの動的引張弾性率の温度依存性

3-4 結言

本章ではメルトメモリー効果が流動場を伴う成形に与える影響についてレオロジー測定、キャピラリー押出などを用いて研究を行った。220℃で加熱した試料は溶け残った結晶の存在により、長時間緩和の顕在化、法線応力の増大などが確認され、結晶が物理的なネットワークとして作用し溶融弾性を向上していることが判明した。実際に各温度で押出ストランドを成形したところ、220℃押出成形体は顕著なスウェル比やドロダウンス力の増大が確認された。また、延伸で得られたストランドの構造解析を実施したところ、230℃押出成形体では配向構造が確認されなかったのに対し、220℃押出成形体では明らかな配向構造が観測された。加えてその配向は結晶鎖が押出と垂直方向に配向し、非晶鎖が押出方向に配向する直交配向を形成した。この特徴的な配向構造は押出時に溶け残りラメラが流動抵抗を低減する方向に配向したため形成したと考えられる。さらに220℃押出成形体は配向構造の形成に伴って高い弾性率、低いガラス転移温度を示し、TPEEの課題の1つである耐熱性を向上することが判明した。

成形加工条件を用いた配向構造の形成は力学物性を大きく変化させるため、制御が可能となれば高分子の利用用途の拡大につながる。また、単一材料で幅広い力学物性の成形品を実現するモノマテリアル化の観点で、リサイクルとの親和性も高い。そのため、メルトメモリー効果を用いた配向構造の制御は、TPEEのリサイクル性に優れるエラストマーとしての長所をさらに生かせる技術として利用価値が高いと考えられる。

参考文献

- 1) 西澤仁, 日本ゴム協会誌, **85**, (2012) 361–367.
- 2) 奥居徳昌, 高分子基礎科学 One Point 構造II: 高分子の結晶化, 共立出版, 2012.
- 3) 高橋哲也, 田中豊秋, 亀井良祐, 奥居徳昌, 高広政彦, 梅本晋, 酒井哲也, 繊維学会誌, **44**, (1988).
- 4) 大坪康文, 尾崎邦宏, 梶山千里, 小山清人, 高橋雅興, 土井正男, 升田利史郎, 松本孝芳, 講座・レオロジー, 高分子刊行会, 1992.
- 5) A. Minegishi, A. Nishioka, T. Takahashi, Y. Masubuchi, J. Takimoto, K. Koyama, *Rheol. Acta*, **40**, (2001) 329–338.
- 6) H. Münstedt, *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, **24**, (1980) 847–867.
- 7) T. Kida, T. Kimura, A. Eno, K. Janchai, M. Yamaguchi, Y. Otsuki, T. Kimura, T. Mizukawa, T. Murakami, K. Hato, T. Okawa, *Polymers*, **13**, (2021) 1–18.
- 8) S.L. Wingstrand, B. Shen, J.A. Kornfield, K. Mortensen, D. Parisi, D. Vlassopoulos, O. Hassager, *ACS Macro Lett.*, **6**, (2017) 1268–1273.
- 9) J.K. Nielsen, H.K. Rasmussen, O. Hassager, G.H. McKinley, *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, **50**, (2006) 453–476.
- 10) R. Nishikawa, M. Yamaguchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **136**, (2019) 1–8.
- 11) P. Phulkard, T. Nakabayashi, S. Iwasaki, M. Yamaguchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **136**, (2019) 47295.
- 12) R. Nishikawa, N. Aridome, N. Ojima, M. Yamaguchi, *Polymer*, **199**, (2020) 122566.
- 13) A.W. Phillips, A. Bhatia, P.W. Zhu, G. Edward, *Macromolecules*, **44**, (2011) 3517–3528.
- 14) J. Seemork, M. Siriprumpoonthum, Y. Lee, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, *Adv. Polym. Technol.*, **34**, (2015) 1–7.
- 15) L.L. Zhu, G. Wegner, *Makromol. Chem.*, **182**, (1981) 3625–3638.

- 16) A.S. Abhiraman, Y.W. Kim, K.B. Wagener, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **25**, (1987) 205–228.
- 17) G.C. Richeson, J.E. Spruiell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, (1990) 845–875.
- 18) H. Li, J.L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, (2000) 917–928.
- 19) H. Li, J.L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, (2000) 2299–2310.
- 20) J. Hu, J. Lu, Y. Zhu, *Polym. Rev.*, **48**, (2008) 275–301.
- 21) T. Yan, Y. Yao, H. Jin, J. Yu, Y. Zhang, H. Wang, *J. Polym. Res.*, **23**, (2016) 1–8.
- 22) M. Nébouy, A. de Almeida, L. Chazeau, G.P. Baeza, *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, **63**, (2019) 837–850.
- 23) J. Yu, T. Yan, H. Ji, K. Chen, S. Liu, J. Nan, Y. Zhang, H. Wang, *J. Polym. Res.*, **26**, (2019) 1–10.
- 24) M. Nébouy, L. Chazeau, J. Morthomas, C. Fusco, P. Dieudonné-George, G.P. Baeza, *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, **65**, (2021) 1–23.
- 25) B. Fillon, J.C. Wittmann, B. Lotz, A. Thierry, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **31**, (1993) 1383–1393.
- 26) L. Sangroniz, D. Cavallo, A.J. Müller, *Macromolecules*, **53**, (2020) 4581–4604.
- 27) J. Seemork, T. Itoh, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **44**, (2016) 23–27.
- 28) J. Seemork, T. Itoh, T. Sako, R. Wiwattanankul, S. Nobukawa, H. Sasaki, Y. Satoh, M. Yamaguchi, *Adv. Polym. Technol.*, **37**, (2018) 1153–1160.
- 29) M.E. Nichols, R.E. Robertson, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **30**, (1992) 755–768.
- 30) M. Yamaguchi, K. Fukuda, T. Yokohara, M.A.B.M. Ali, S. Nobukawa, *Macromol. Mater. Eng.*, **297**, (2012) 654–658.
- 31) S.Z.D. Cheng, R. Pan, B. Wunderlich, *Die Makromol. Chemie*, **189**, (1988) 2443–2458.

- 32) A. Kaito, K. Nakayama, H. Kanetsuna, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, (1985) 4591–4608.
- 33) A. Lund, B. Hagström, *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, (2010) 2685–2693.
- 34) M. Nébouy, A. De Almeida, S. Brottet, G.P. Baeza, *Macromolecules*, **51**, (2018) 6291–6302.
- 35) I.M. Ward, M.A. Wilding, *Polymer*, **18**, (1977) 327–335.
- 36) A. Soto, S.M. Iconomopoulou, A.C. Manikas, G.A. Voyiatzis, *Appl. Spectrosc.*, **59**, (2005) 1257–1269.
- 37) R.J. Cella, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **42**, (1973) 727–740.
- 38) S. Sbrescia, J. Ju, T. Engels, E. Van Ruymbeke, M. Seitz, *J. Polym. Sci.*, **59**, (2021) 477–493.
- 39) G.P. Baeza, *Macromolecules*, **51**, (2018) 1957–1966.

第4章 ポリブチレンテレフタレートブレンドによるメルトメモリー効果の改質

4-1 緒言

4-1-1 成形加工中の温度揺らぎについて

実際の高分子製品の加工においては成形温度の揺らぎが生じるため、設定通りの温度にはならないことを考慮する必要がある。特に高生産性を実現するためには規模の大きい装置を利用することが多くなるが、その場合は温度の揺らぎは顕著となる。例えば押出成形ではダイ壁面付近では中心部に比べてせん断速度が高いため、せん断発熱の影響により温度が2~3℃程度高くなることが報告されている¹⁾。射出成形ではサイクル時間が短い場合、バレル中の溶融状態の高分子が設定温度に至る前に射出されてしまうことが温度センサーを用いた実験から確認されている²⁾。

成形温度の変化は高分子の流動性に影響を与えるため、成形体の形状品質を左右する。加えて配向構造の形成や化学的な劣化など、力学物性に影響を及ぼす変化を引き起こすこともある。特に、これまで議論してきたメルトメモリー効果についてはわずかな温度変化で発現しなくなる可能性がある。そのため、成形中の温度揺らぎをシミュレーションで予測する研究などが行われている^{3,4)}。

4-1-2 副資材としてのポリマーブレンド

ポリマーブレンドは高分子材料の改質のため最もよく用いられる手法の1つである。特にエラストマー材料はその柔軟性を活かし、汎用プラスチックの課題である脆性を改善するためのブレンド材として頻繁に用いられる。代表的なポリマーブレンド材料であるアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂(ABS樹脂)はアクリロニトリル-スチレン(AS樹脂)樹脂とブタジエンをブレンドすることにより、AS樹脂の持つ耐熱性、強度、加工性とい

った特徴とブタジエンの持つ耐衝撃性を両立した材料となる^{5,6)}。また、これらの特性はAS樹脂とブタジエンの比率を調製することで任意に調整が可能であるため、家電製品、自動車材料、住宅建材など様々な用途で用いられている。このようにポリマーブレンドは既存材料の組み合わせにより多様な製品要求を達成する手法として、工業利用において欠かせない技術である。

ポリマーブレンドは少量での利用も検討されている。Sako はポリカーボネートに 5 wt.% の低分子量ポリスチレンを添加することで、一般的な可塑剤では難しい高せん断速度領域での粘度低下を実現している⁷⁾。非相溶であるポリスチレンドメインが大きく変形し、界面積が増大した結果、界面での滑りが顕在化して粘度低下を生じたと考えられている。

Moonprasith はポリカーボネートに 10 wt.%程度の低分子量 PMMA を添加することで、ポリカーボネートの弱点であるスクラッチ性を補う検討を行っている⁸⁾。射出成形や押出成形などのせん断速度の高い成形法では PMMA が表面付近に移動し、成形体表面は中心部よりも PMMA 組成が高くなることで、耐スクラッチ性が向上すると報告している。

従来のポリマーブレンドは主に個々の材料の特性を補う目的で検討されていた。近年ではリサイクルなどの観点で材料組成の簡素化が求められている背景もあり、主たるポリマーの特性を保ちつつ性能を向上する目的で、副資材としてわずかに異種ポリマーをブレンドする性能向上技術も期待されている。

4-1-3 結晶性高分子の共結晶化

結晶形態の一致する 2 種類の高分子のブレンドにおいて、一方のポリマーの結晶化がもう一方のポリマーの結晶化に影響を及ぼすことがある。この現象は共結晶化(co-crystallization)と呼ばれている。Tashiro は重水素化した高密度ポリエチレン(D-HDPE)と分岐度の異なる低密度ポリエチレン(LDPE)を用いることで、共結晶化現象について詳細に検討を行っている^{9,10)}。結晶化温度の異なる LDPE と D-HDPE をブレンドすると 1 つの結晶化ピ

ークが観測されるが、その結晶化温度において実際に LDPE と D-HDPE が同時に結晶化していることを赤外分光分析から確認している。

TPEE のような多ブロックコポリマーでは、主にハードセグメントを形成するホモポリマーとの共結晶化に関する検討が報告されている¹¹⁻¹³⁾。Gallagher はハードセグメント比率の異なる種々の TPEE と PBT のブレンドにおいて、熱分析による結晶性の評価により共結晶化現象を確認している¹¹⁾。ハードセグメント比率の高い TPEE と PBT のブレンドでは、単一の融解および結晶化ピークを示すことから、完全な共結晶化現象が生じていると述べている。一方、ハードセグメント比率が低い TPEE では、結晶化は単一ピークとして現れるのに対し、融解ピークは2つ観測される。本結果より、TPEE と PBT は部分的に共結晶化していることを提唱している。Apostolov はハードセグメント量の低い TPEE に PBT をブレンドし、ハードセグメント総量を制御した場合の構造および力学物性について評価している¹²⁾。TPEE/PBT ブレンドは計算上同量のハードセグメントを持つ TPEE 単体よりも力学物性が向上することを報告している。本現象について TPEE の結晶融点が PBT の添加により上昇していることから、PBT 結晶を鋳型として TPEE 結晶のエピタキシャル成長が生じることにより、強固な結晶構造が形成されているためと考察している。

4-1-4 目的

本章ではポリマーブレンド技術を用いて TPEE のメルトメモリー効果の改質を検討した。これまで報告してきた通り、メルトメモリー効果は TPEE の力学物性向上に有用な手法であるものの、融点よりもわずかに高い温度範囲でしか発現せず、制御が難しい。現実の高分子の工業的プロセスでは温度の揺らぎがあることを踏まえると、メルトメモリー効果を実際の成形加工に適用するためには発現温度範囲の拡大が必要不可欠である。本検討では TPEE のハードセグメント成分である PBT が TPEE と共結晶化することを利用し、少量の PBT ブレンドによりメルトメモリー効果の発現温度範囲を改質可能か検証した。

4-2 実験

4-2-1 試料作製

本章ではハードセグメント/ソフトセグメント比率の異なる2種類のTPEEを使用した。ハードセグメント比率の高いTPEEとしてTPE65(ポリエステル系エラストマー; Hytrel 5557, 東レ・デュポン, メルトフローレート(MFR)=8 g/10 min (230 °C, 2.16 kgf))を使用した。TPE65のハードセグメント量は65 wt.%, ソフトセグメント量は35 wt.%であることをNMRで確認した¹⁴⁾。ハードセグメント比率の低いTPEEとしてTPE53(ポリエステル系エラストマー; Hytrel 4767N, 東レ・デュポン, MFR=19 g/10 min (220 °C, 2.16 kgf))を使用した。TPE53のハードセグメント量は53 wt.%, ソフトセグメント量は47 wt.%であることをNMRで確認した。また、PBTとして市販品(東レ, MFR=22 g/10 min (240 °C, 2.16 kgf))を用いた。成形中の加水分解を抑制するため、試料は真空オーブンで100 °C, 6時間乾燥させて使用した。

各TPEEとPBTを100/0, 99/1, 97/3, 95/5 wt.%の割合で30 ccのインターナルミキサー(Labo-Plastmill, 東洋精機)にて熔融混練した。混練温度は240 °C、ブレード回転数は50 rpm, 混練時間は5分間とした。加工中の劣化を抑制するため、熱安定化剤としてペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート] (Irganox® 1010; BASF)と亜リン酸トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) (Irgafos® 168; BASF)を各0.5 wt.%ずつ添加した。

圧縮成形機(Table-type testpress, テスター産業)を用いて2 mm厚のフィルムを作製した。試料を240 °Cで15分間熔融させた後、10 MPaの圧力で3分間加圧した。その後5 °Cに設定した冷却プレスで2分間圧をかけて冷却し作製した。成形温度は210 °C, 225 °C, 240 °Cの3条件で作製した。

キャピラリーレオメーター(140 SAS-2002, 安田精機製作所)、およびテンションディテクター付きの延伸装置(PLS-0.2KC, 日本電産シンポ)を用いて延伸比5倍の押出ストランドを作製した。管壁における見かけのせん断速度は73 s⁻¹、温度は210 °C, 225 °Cの2水準で作製

した。長さ(L)(mm)/直径(D)(mm)が 10/1 で流入角が 180°の円筒ダイを使用した。

4-2-2 測定

(1) 示差走査熱量測定

試料の融解特性、および結晶化特性は示差走査熱量計(DSC) (DSC8500、パーキンエルマー)で評価した。測定は窒素雰囲気下で行い、約 3 mg の試料をアルミニウム製のパンに装填して測定に供した。融解測定は昇温中の再結晶化の影響を除くため、80 °C/min の昇温速度で実施した。また、結晶化挙動は 50 °C/min で測定した。

各溶融温度で生じる試料のメルトメモリー効果も同様の装置で評価した。測定は以下の手順で実施した^{15,16)}。

(ア)80 °C/min で 260 °Cまで昇温し 3 分間保持。成形時の熱履歴を除去

(イ)30 °C/min で 20 °Cまで冷却

(ウ)80 °C/min で種々の溶融温度(T_1)まで昇温し 5 分間保持

(エ)30 °C/min で T_1 から 20 °Cまで冷却し、 T_1 に依存した結晶化ピークを評価

(オ)80 °C/min で 20 °Cから 260 °Cまで昇温し、 T_1 に依存した融解ピークを評価

(2) 溶融粘弾性測定

回転式レオメーター(MCR301, アントンパール)を用いて動的粘弾性の周波数依存性を測定した。測定には角度 2°、直径 25 mm のコーンプレートを用いた。各測定は試料を 15 分予熱した後に実施した。なお温度のオーバーシュートは 1 °C以内であった。

せん断応力の時間成長曲線の評価をせん断速度 10 s^{-1} で行った。測定温度は 210 °Cから 235 °Cの範囲で 5 °Cごとに実施した。

各温度における応力緩和特性を評価した。緩和弾性率 $G(t)$ は応力と初期歪の比として算出した。210 °C, 225 °C, 240 °Cのいずれの温度でも線形領域である 10%の歪で測定した。

周波数依存性の測定は 628 rad/s から 0.158 rad/s の範囲で実施した。測定温度は 210 °C, 225 °C, 240 °C の 3 条件で行った。

(3) 原子間力顕微鏡 (AFM)

試料のモルフォロジー観察は走査型プローブ顕微鏡(SPM-9700HT, 島津製作所)により行った。測定はダイナミックモードで行いシリコン製のカンチレバー(OMCL-AC160TS-R3, オリンパス)を用いた。カンチレバーのバネ定数は 26 N/m であり、共振周波数は 300 kHz であった。圧縮成形機で 240 °C で溶融し 5 °C で冷却したフィルムを観察用の試料に用いた。観察用の平滑面は低温ミクロトーム(LEICA RM2265, ライカ)を用いて作製した。

(4) 定常流せん断粘度測定

キャピラリー式レオメーター(140 SAS-2002, 安田精機製作所)を用いて定常流せん断粘度を 210 °C, 225 °C, 240 °C で管壁における見かけのせん断速度 10 s^{-1} から 10^3 s^{-1} の範囲で測定した。なお Bagley 補正および Rabinowitsch 補正は実施していない。ダイは $L/D=10/1$ (mm/mm) を用いた。

(5) 二次元広角 X 線回折/小角 X 線散乱測定

二次元広角 X 線回折は X 線回折装置(Smart Lab, リガク)、およびディテクター(HyPix-4000, リガク)を用いて測定を行った。電流・電圧はそれぞれ 45 kV および 200 mV で露光時間は 10 分として測定した。

二次元小角 X 線散乱は X 線散乱装置(Nano- Viewer, リガク)、およびディテクター (HyPix-4000)を用いて測定を行った。電流・電圧はそれぞれ 40 kV および 30 mA で露光時間は 15 分として測定した。

(6) 引張試験

引張特性は引張試験機(EZ-LX HS, 島津製作所)を用い、温度 25 °C、引張速度 100 mm/min で測定した。フィルムの評価は JIS3 号のダンベル試験片(JIS K6251)¹⁷⁾を打ち抜いて使用し、チャック間距離は 50 mm とした。押出ストランドはチャック間距離を 30 mm とし評価した。それぞれの工学歪は初期のゲージ長をもとにゲージ間距離の変化から算出した。

(7) 引張残留歪測定

引張試験機(Instron 5965, Instron)を用いて引張残留歪の測定を行った。フィルムは JIS3 号のダンベル試験片(JIS K6251)を打ち抜いて評価に供し、チャック間距離は 50 mm とした。各サンプルを所定の歪まで 0.03 s⁻¹ の歪速度で引っ張ったのち、10 分間保持して応力緩和を進行させた。その後、0.03 s⁻¹ の歪速度で荷重がゼロになるまで戻した。引張残留歪は荷重ゼロとなるクランプのストローク量から算出した。

押出ストランドはチャック間距離を 30 mm とし評価した。0.01 s⁻¹ の歪速度で各歪まで伸長させ、1 分間応力緩和させたのち、0.01 s⁻¹ の歪速度でストロークを荷重がゼロになるまで戻した。引張残留歪は荷重ゼロとなるクランプのストローク量から算出した。

(8) 動的引張弾性率測定

動的粘弾性測定装置(Rheogel-E4000, UBM)を用いてストランドの動的粘弾性を評価した。周波数は 10 Hz, 昇温速度は 2 °C/min, -100 °C~200 °Cの温度範囲で測定した。

4-3 結果と考察

4-3-1 TPEE のハードセグメント比率、及び PBT ブレンド比率の影響

4-3-1-1 示差走査熱量測定

Figure 4-1 に各サンプルの DSC 昇温曲線を示す。TPE65 は TPE53 よりも高い結晶化温度、融解エンタルピーを示した。これは TPE63 のハードセグメント比率が高いことに起因する¹⁸⁾。TPE65/PBT は PBT 添加比率に応じて主融解ピーク温度が上昇する傾向が確認されたものの、ピーク自体は単一であった。

TPE53 は 95/5 の PBT ブレンド比率にて明確な主融点の上昇が確認された。さらに PBT 添加量に応じてピークがブロードになる傾向が確認され、95/5 の比率では明確に 2 つ目のピークが観測された。2 つ目のピーク位置は PBT の融点(228.9°C)と対応しており、TPEE と相分離した PBT に由来するピークであると考えられる¹²⁾。

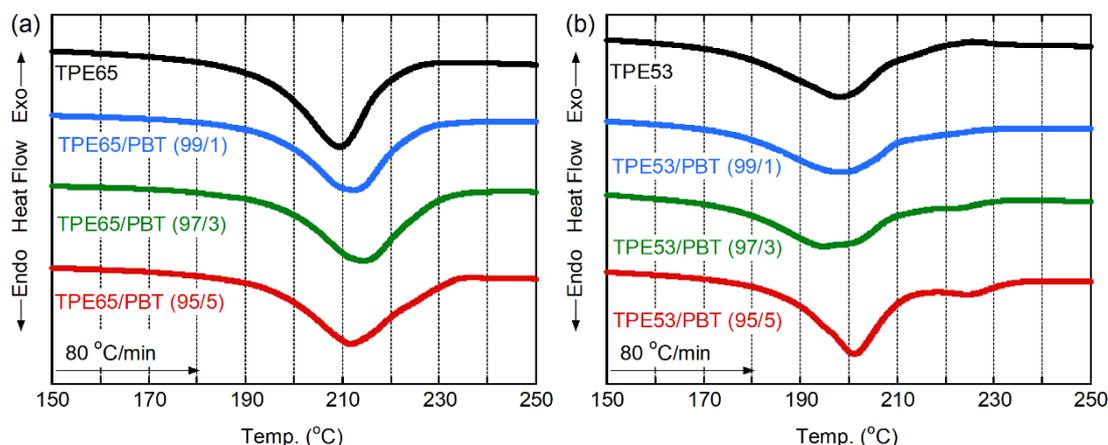


Figure 4-1. DSC 昇温曲線, (a) TPEE65/PBT ブレンド, (b) TPEE53/PBT ブレンド

Figure 4-2 に DSC 降温曲線を示す。結晶化温度、結晶化エンタルピーについてもハードセグメント量に応じ、TPE65の方がTPE53よりも高い結果を示した。結晶化挙動についてはどちらのTPEEもPBTを添加した割合に応じて結晶化温度が上昇する傾向が確認された。特にTPE53/PBT(95/5)は融解曲線では明確な2つのピークが観測されたのに対し、結晶化ピ

ークは1つしか観測されなかった。これはPBTの結晶化に伴ってTPEEの結晶化が促進されている、即ち共結晶化が生じていることを示している¹⁹⁻²²⁾。なお、Table 4-1には各試料のピーク融点、結晶融解エンタルピー、結晶化度、および結晶化温度をまとめている。

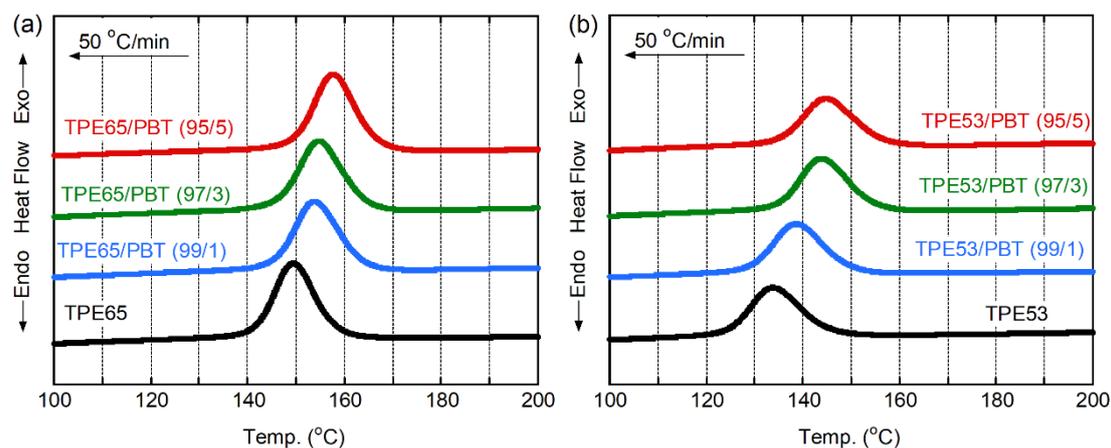


Figure 4-2. DSC 降温曲線, (a) TPEE65/PBT ブレンド, (b) TPEE53/PBT ブレンド

Table 4-1 ピーク融点(T_m), 結晶融解エンタルピー(Δh_F), PBT の完全結晶融解熱 (144.5J/g)²³⁾ から計算した結晶化度、および結晶化温度(T_c)

Sample	Heating			Cooling
	T_m (°C)	Δh_F (J/g)	Crystallinity (%)	T_c (°C)
TPE65	209.3	31.9	22.0	149.4
TPE65/PBT (99/1)	212.3	30.2	20.8	153.8
TPE65/PBT (97/3)	214.3	31.8	21.8	154.7
TPE65/PBT (95/5)	211.7	31.1	21.4	157.6
TPE53	198.0	24.1	16.6	133.8
TPE53/PBT (99/1)	197.9	25.3	17.4	138.5
TPE53/PBT (97/3)	197.0	25.9	17.8	143.7
TPE53/PBT (95/5)	201.1, 224.4	31.7	21.8	144.7
PBT	228.9	52.2	35.8	175.6

4-3-1-2 動的せん断弾性率の時間成長曲線

Figure 4-3 に溶融状態におけるせん断貯蔵弾性率(G')の時間成長曲線を示す。いずれの測定でもリサージュ図形は十分に閉じているとみなすことができている。TPE65 は 220 °C, TPE53 は 215 °C以下で G' が時間と共に増加しており、これらの温度では結晶の溶け残りが存在し、測定中に成長していることを示している。PBT を 1 wt.%添加した場合、TPE65, TPE53 共に G' の増大が 225 °Cまで観測された。これは融点の高い PBT の結晶が溶け残ることで、結晶成長の観測される温度が上昇したと考えられる。また、PBT を 5 wt.%添加した場合、TPE65 では 225 °Cでより顕著な G' の増大が観測されたものの、220 °Cでは溶融しないため測定を行うことができなかった。一方、TPE53 では低温側の溶融性を維持しつつ、 G' の増大が観測される温度は 230 °Cまで拡大した。

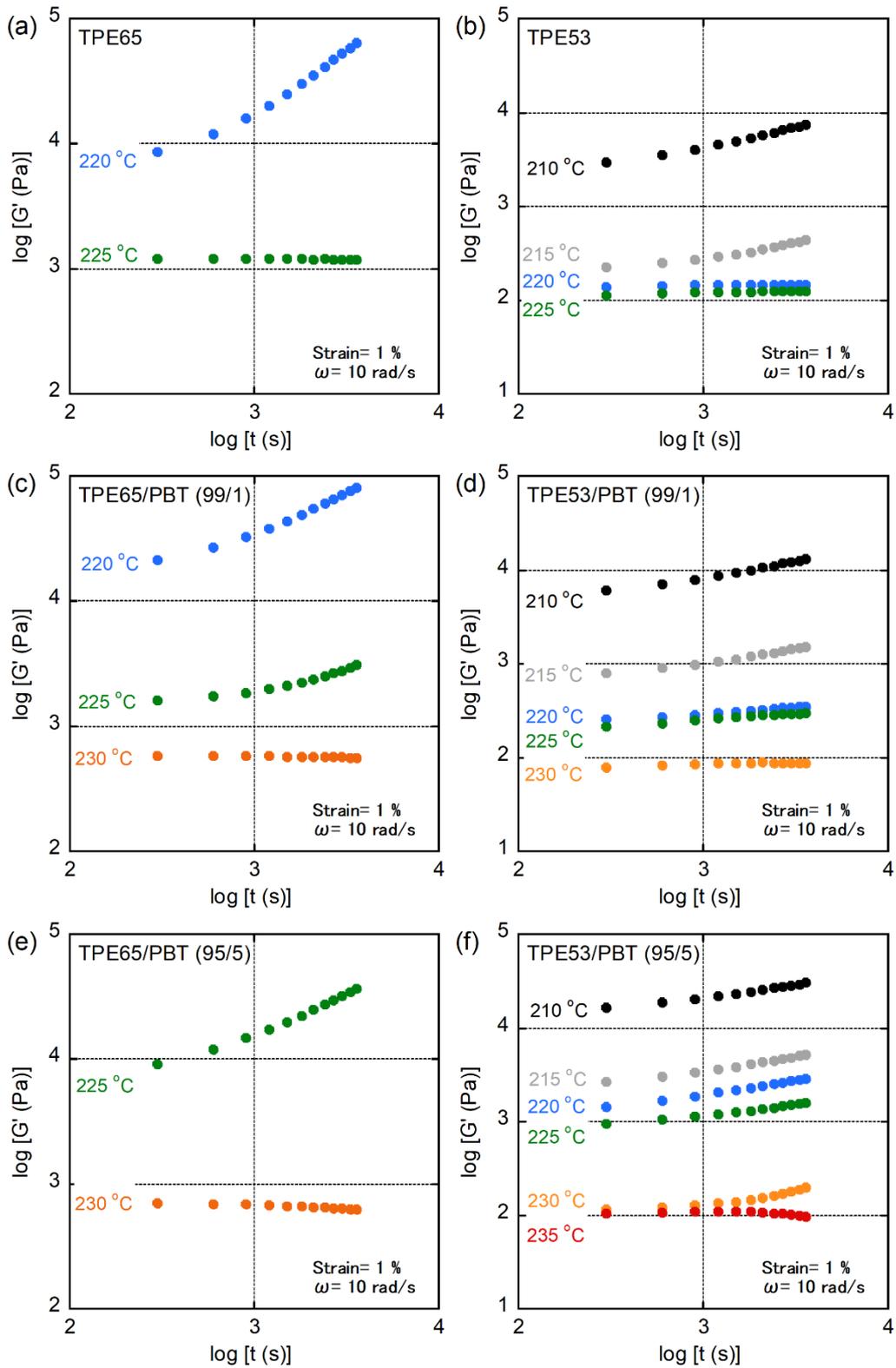


Figure 4-3. せん断貯蔵弾性率の時間成長曲線, (a) TPE65, (b) TPE53, (c) TPE65/PBT (99/1),

(d)TPE53/PBT (99/1), (e)TPE65/PBT (95/5), (f)TPE53/PBT (95/5)

4-3-1-3 原子間力顕微鏡によるモルフォロジー観察

Figure 4-4 に TPE53, および TPE53/PBT (95/5)を 240 °Cの温度条件で圧縮成形して得たフィルムのアノミカ顕微鏡(AFM)位相像を示す。TPEE のラメラ構造は 10~40 nm の長周期で特徴づけられ、高倍率の AFM 観察で確認可能と報告されているが^{23,24)}、今回測定した倍率では TPE53 のラメラ構造は観測できなかつた。一方、TPE53/PBT (95/5)ではバルク成分と位相差を有する島成分の存在が確認された。この島構造はブレンドした PBT と考えられ、本研究で用いた TPE53 と PBT は非相溶系のブレンドであると推測される。本結果を踏まえると、PBT の添加はマトリクス融解挙動へ及ぼす影響が小さく、全体としては 210 °Cでも溶融状態を形成したと考えられる。

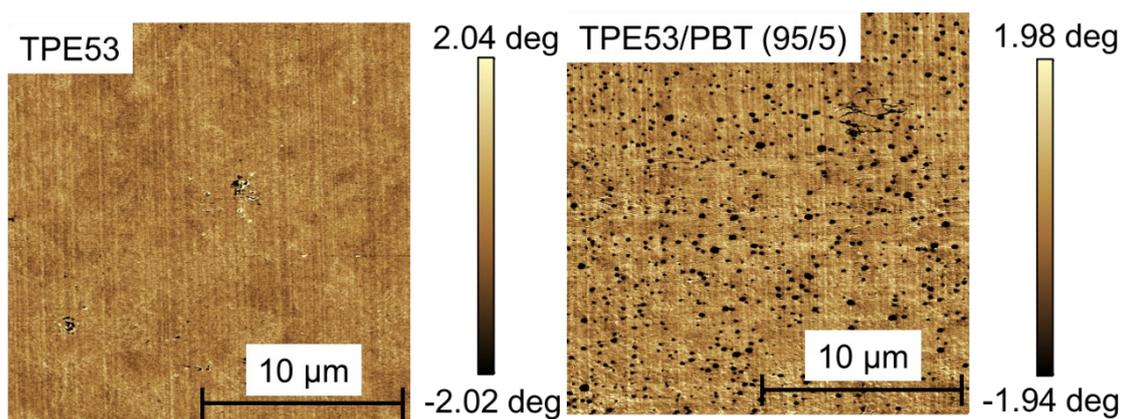


Figure 4-4. TPE53, TPE53/PBT (95/5)の AFM 位相像

4-3-1-4 応力緩和特性

Figure 4-5 に TPE65/PBT、および TPE53/PBT の 225 °Cでの緩和曲線を示す。図中の τ_1 は緩和曲線の傾きから求めた最長緩和時間である。TPE65, TPE53 とともに単体では速やかな緩和挙動を示した。また、PBT を添加することで TPE65, TPE53 共に緩和時間が増大する傾向が確認され、結晶として存在する PBT が緩和遅延を引き起こしていることが判明した。なお、非相溶のブレンドである TPE53/PBT (95/5)においても顕著な緩和遅延現象が確認された。

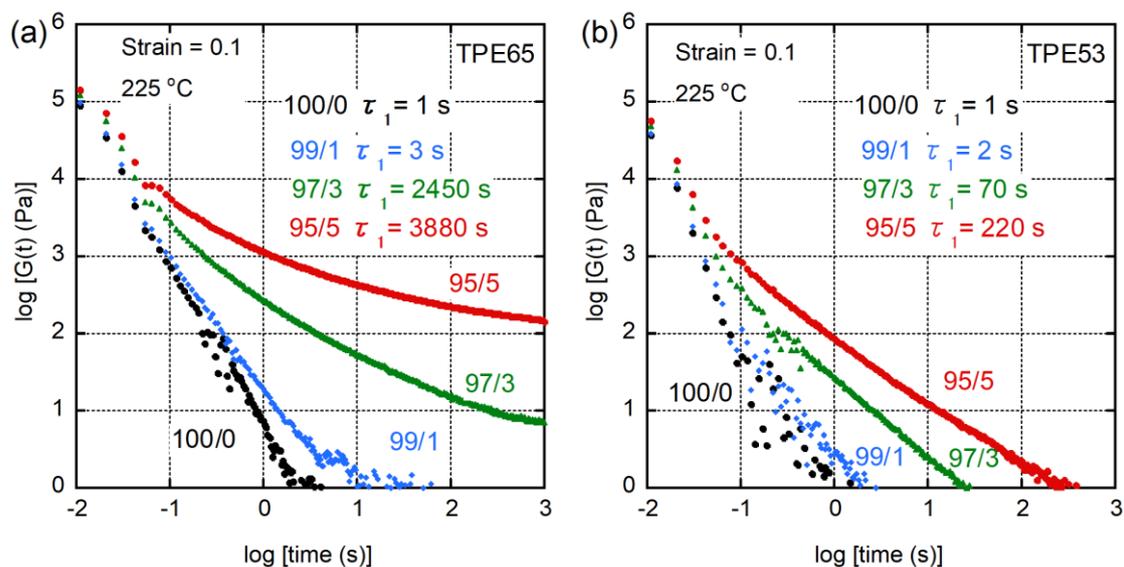


Figure 4-5. 225 °Cにおける緩和弾性率の時間変化, (a)TPE65/PBT, (b)TPE53/PBT

Figure 4-3 の動的せん断弾性率の時間成長曲線の測定で述べたように、TPE65 では PBT の添加に伴って溶け残り結晶の存在温度は高温側に拡大するものの、低温側の溶融可能な温度域が狭まってしまう。そこで本検討では TPE53/PBT (95/5)を用い、溶融特性、押出加工性、成形体の構造物性相関の詳細な解析を進めることとした。

4-3-2 TPE53/PBT (95/5)の溶融特性の詳細解析

4-3-2-1 熱分析によるメルトメモリー効果の評価

Figure 4-6 に TPE53 単体の熱分析によるメルトメモリー効果を示す。 $T_1=225\text{ }^\circ\text{C}$ 以上では結晶化温度は T_1 に依存せず一致した。一方、 $T_1=220\text{ }^\circ\text{C}$ 以下では結晶化温度の上昇が確認された。更にその後の DSC 昇温曲線では主融解ピーク温度の上昇、もしくは高温側における第2融解ピークが観測された。220 $^\circ\text{C}$ 以下の温度では溶け残り結晶の存在に伴い、メルトメモリー効果を発現していると考えられる^{15,16}。

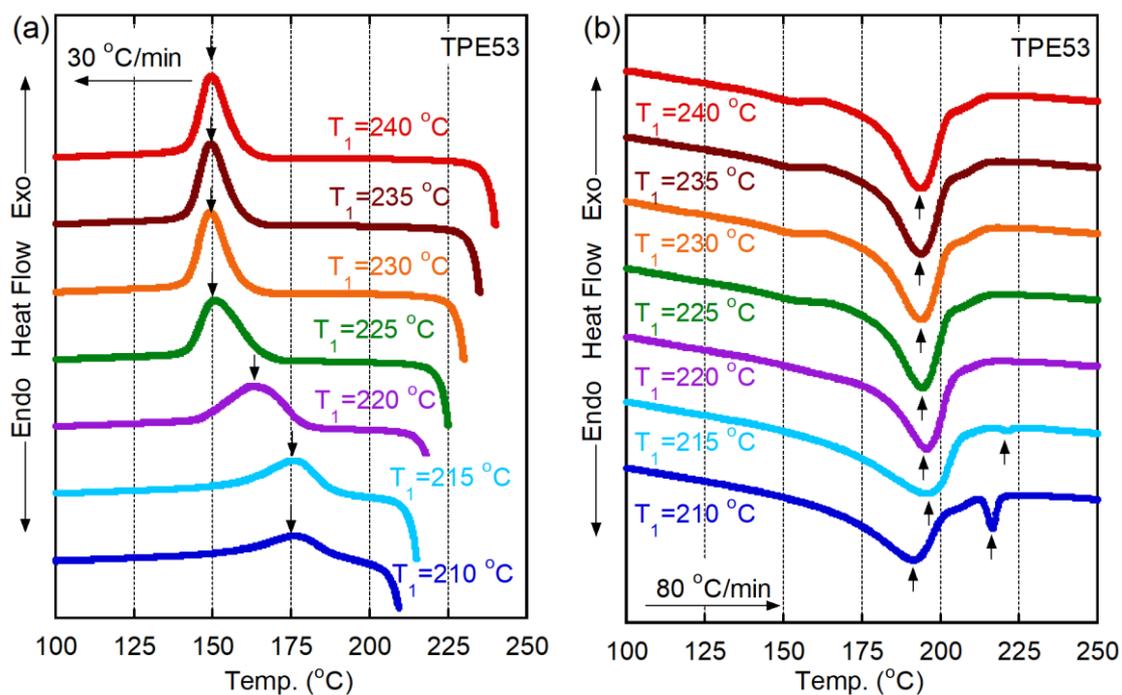


Figure 4-6. TPE53 の各保持温度 T_1 からの(a)DSC 降温曲線, (b)その後の DSC 昇温曲線

Figure 4-7 に TPE53/PBT (95/5)の熱分析によるメルトメモリー効果を示す。 $T_1=235\text{ }^\circ\text{C}$ 以上では一定の結晶化温度が確認され、メルトメモリー効果を発現していないことが示唆された。一方、 $T_1=230\text{ }^\circ\text{C}$ 以下の温度では、 T_1 の低下に伴って結晶化温度の上昇が確認され、 $T_1=225\text{ }^\circ\text{C}$ 以下でその値は一定となった。その後の昇温曲線では、 $T_1=225\text{ }^\circ\text{C}$ 以下の測定では高温側に現れる2つ目のピーク温度の上昇が確認された。TPE53 単体では $220\text{ }^\circ\text{C}$ までしか結晶化温度の上昇が確認されなかったことを踏まえると、PBTの添加に伴ってメルトメモリー効果の発現温度範囲が高温側に拡大したと考えられる。

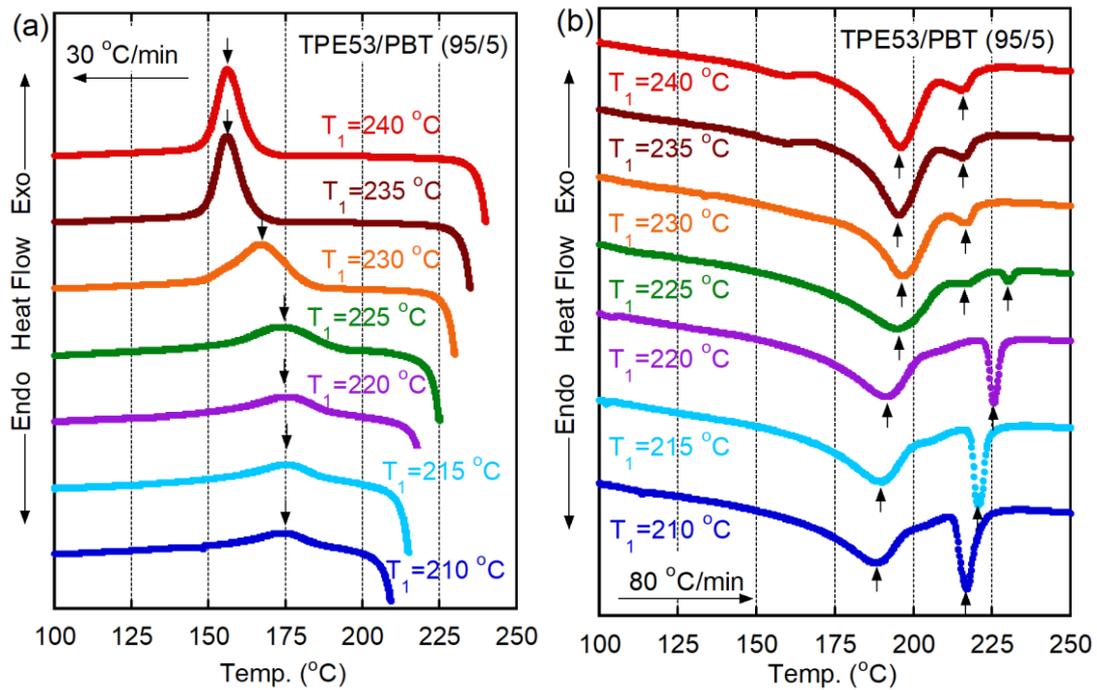


Figure 4-7. TPE53/PBT (95/5)の T_1 からの(a)DSC 降温曲線, (b)その後の DSC 昇温曲線

4-3-2-2 動的せん断弾性率の周波数依存性

Figure 4-8 に溶融状態における動的粘弾性の測定結果を示す。測定は高周波数側から行い、トータルの測定時間は約 500 秒であった。TPE53 の 225 °C, 240 °C では低角周波数領域で貯蔵弾性率 G' は傾き 2, 損失弾性率 G'' は傾き 1 で低下していた。これはレオロジー終端領域における典型的な挙動であり、これらの温度において TPE53 が均一な溶融状態を形成していることを示唆している。ここでゼロせん断粘度 η_0 , 定常コンプライアンス J_e^0 , および重量平均緩和時間 τ_w はそれぞれ次の式で計算することができる。

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''}{\omega} \quad (4-1)$$

$$J_e^0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'}{G''^2} \quad (4-2)$$

$$\tau_w = \frac{\int \tau^2 H(\tau) d \ln \tau}{\int \tau H(\tau) d \ln \tau} = \eta_0 J_e^0 \quad (4-3)$$

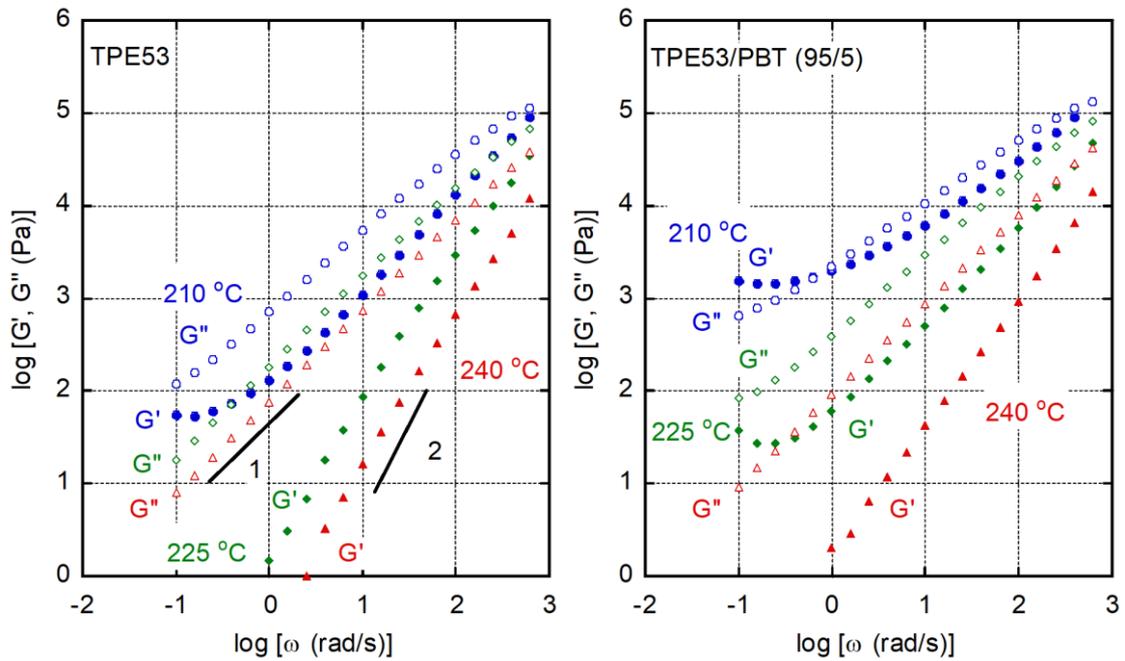


Figure 4-8. せん断貯蔵弾性率(G'), および損失弾性率(G'')の角周波数依存性

(●, ◆, ▲) は貯蔵弾性率 G' ; (○, ◇, △) は損失弾性率 G''

TPE53 の 240 °Cにおける η_0 , J_e^0 , τ_w はそれぞれ、 $\eta_0=75.5$ (Pa.s), $J_e^0=3.7\times 10^{-5}$ (Pa⁻¹), $\tau_w=2.8\times 10^{-3}$ (s)であった。また、210 °Cでは低角周波数領域で G' の傾きが変化する傾向が確認された。これは TPEE 中に存在する溶け残り結晶が測定中に成長しネットワークを形成したことに由来すると推察される²⁵⁾。

TPE53/PBT (95/5)では 240 °Cにおける η_0 は 90.0 (Pa.s)となり、TPE53 単体とほぼ一致した。なお、TPE53/PBT (95/5)の 240 °Cにおける低角周波数領域での G' は 2 よりも小さいため、定常状態のコンプライアンスの算出はできなかった。本結果は熔融状態で TPE53 と PBT が非相溶であることを裏付けており、Figure 4-4 における AFM 像と対応している。また、測定中のアニール現象については TPE53/PBT (95/5)の場合、225 °Cまで確認された。この結果は DSC で確認したメルトメモリー効果の発現温度範囲と対応しており、225 °Cで PBT 結晶の溶け残りが存在することを示唆している。

4-3-2-3 定常流せん断粘度

Figure 4-9 に TPE53, TPE53/PBT (95/5)の定常流せん断粘度を示す。せん断速度 $\dot{\gamma}$ および粘度 η はダイ壁面での見かけの値である。押出成形では試料の臨界せん断応力を超えると押出ストランドの表面が荒れる現象（メルトフラクチャー）が観測されるが²⁶⁻²⁹、TPE53, TPE53/PBT (95/5)両方で全ての温度、せん断速度において得られたストランドの表面はなめらかな状態であり、メルトフラクチャーは生じていないことが分かった。

TPE53 の 210 °Cでは溶け残り結晶の存在により、低せん断速度領域における粘度は極めて高く、成形性を著しく低下させる可能性が示唆された。一方、TPE53/PBT (95/5)は PBT 由来の溶け残り結晶が存在するにもかかわらず、225 °Cにおいて低せん断領域における粘度上昇が抑えられることが分かった。すなわち TPE53/PBT (95/5)は 225 °Cにおいて良好な成形性を示しつつ、結晶が存在しメルトメモリー効果を発現可能な状態であると考えられる。

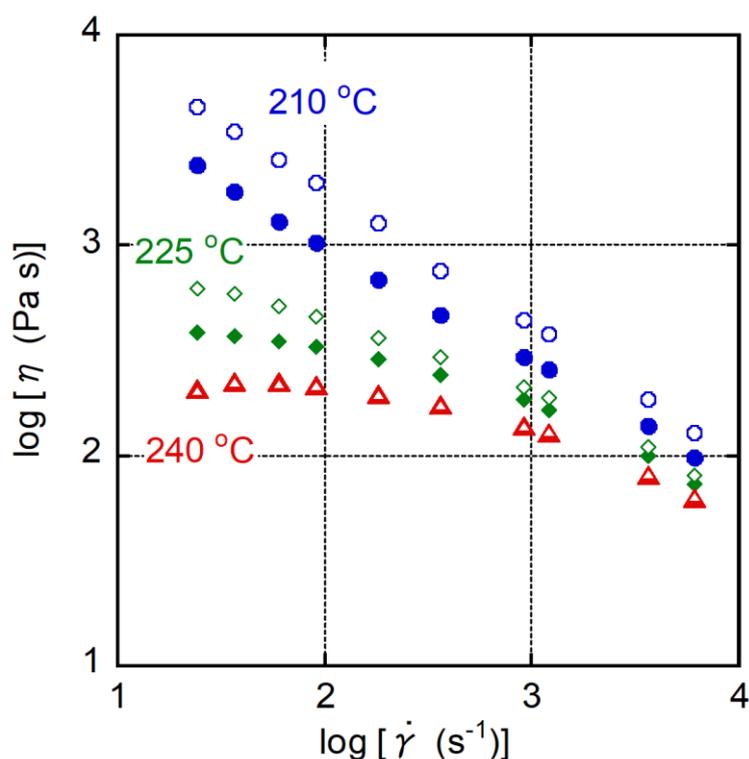


Figure 4-9. TPE53, TPE53/PBT (95/5)の定常流せん断粘度

(●, ◆, ▲) は TPE53, (○, ◇, △)は TPE53/PBT (95/5)

4-3-3 圧縮成形したフィルムの構造解析および力学物性評価

4-3-3-1 示差走査熱量測定

メルトメモリー効果が構造及び力学物性へ及ぼす影響を詳細に把握するため、各温度で圧縮成形を行って得たフィルムサンプルの評価を行った。各フィルムの DSC 昇温曲線を Figure 4-10 に示す。TPE53 の 225 °C 成形体、240 °C 成形体における昇温曲線はほぼ同じ形状であったが、210 °C 成形体では高温側に 2 つ目の融点が観測された。本ピークは 210 °C で溶け残った残留結晶が熱履歴で成長したものと考えられ³⁰⁾、Figure 4-8 の溶融粘弾性測定で確認された測定中の G' の上昇と対応する。

TPE53/PBT (95/5) の 240 °C 成形体は 225 °C 付近に PBT 結晶による 2 つ目の融点が観測された。一方、210 °C 成形体、225 °C 成形体では PBT の結晶融点の高温側へのシフト、もしくはより高温側において 3 つ目の融解ピークが観測された。これらの結果は TPE53 同様に TPE53/PBT (95/5) についても各成形温度で溶け残った結晶が成長し、より高温の融点を持つ結晶として検出されたと考えられる。

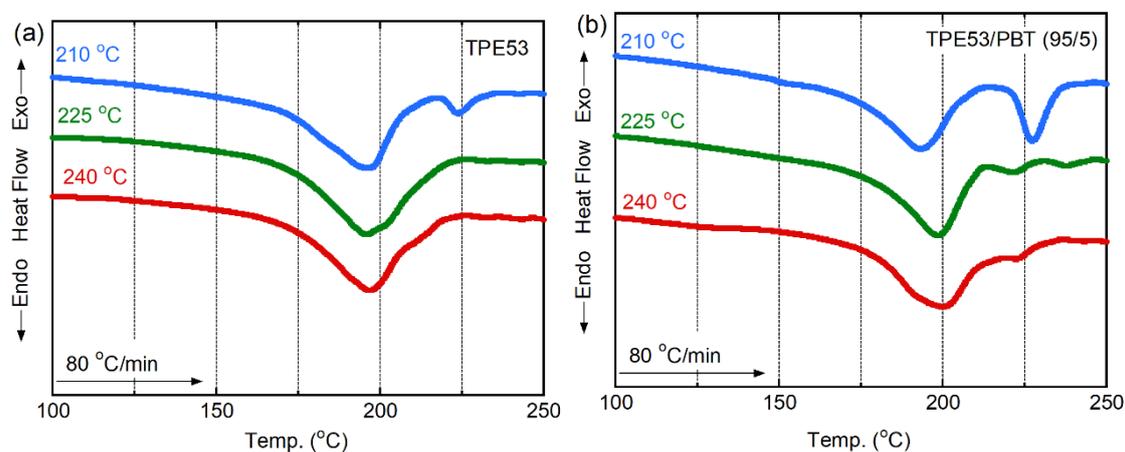


Figure 4-10. 各温度で成形したフィルムの DSC 昇温曲線 (a) TPE53, (b) TPE53/PBT (95/5)

4-3-3-2 広角 X 線回折

各フィルムの広角 X 線構造解析(WAXD)の結果を Figure 4-11 に示す。図中には各結晶面の帰属も示している^{23,31)}。TPE53 の 210 °C成形体は高温で成形した場合に比べ、特に(010)面、(100)面に由来するピークがシャープであることが分かった。この結果は 210 °Cで溶け残った残留結晶の熱履歴による成長、もしくは冷却時の結晶の沿面成長により、発達した結晶構造を形成していることを示唆しており、DSC で観測された高融点結晶の存在と対応する。一方、TPE53/PBT (95/5)では同様の結果が 225 °C成形体でも確認された。すなわち PBT の添加に伴ってメルトメモリー効果の影響を受ける温度範囲が変化したと考えられる。

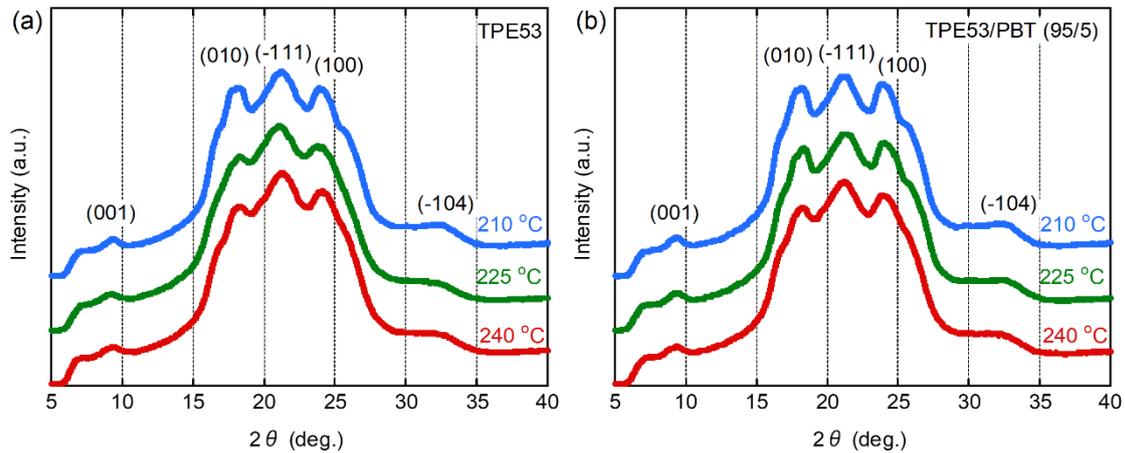


Figure 4-11. 各温度で成形したフィルムの広角 X 線構造パターン(WAXD)

(a) TPE53, (b)TPE53/PBT (95/5)

4-3-3-3 小角 X 線散乱

各フィルムの小角 X 線(SAXS)プロファイルを図 4-12 に示す。図中の横軸は散乱角 2θ より式(4-4)を用いて計算した散乱ベクトル q である。ここで λ は使用した X 線の波長 (0.154 nm) である。

$$q = (4\pi\sin\theta)/\lambda \quad (4-4)$$

TPE53 の 225 °C 成形体、240 °C 成形体はほぼ同様の散乱ピークを示したが、210 °C 成形体は低角側に散乱ピークがシフトした。すなわち 210 °C 成形体は高温で成形した場合に比べ、より大きな長周期構造を有している。これは WAXD で確認された結晶構造の発達を裏付けている。TPE53/PBT (95/5) では同様の長周期距離のシフトが 225 °C 成形体でも観測された。PBT の添加量は 5 wt.% と少なく、かつ TPE53 とは非相溶であるにもかかわらず、TPE53/PBT (95/5) の 225 °C 成形体は長周期が大きくなることが判明した。

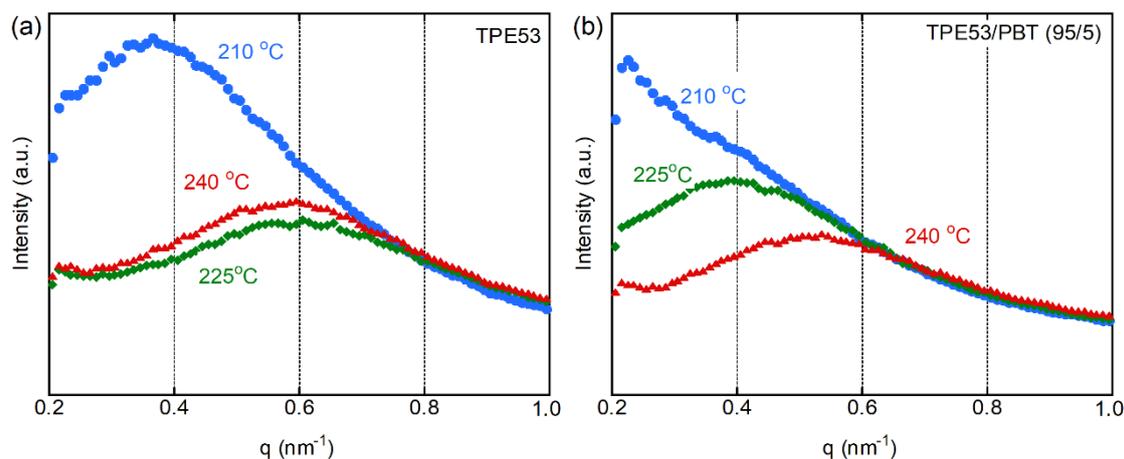


Figure 4-12. 各温度で成形したフィルムの小角 X 線プロファイル(SAXS)

(a) TPE53, (b) TPE53/PBT (95/5)

4-3-3-4 引張特性

各温度で成形したフィルムの応力-歪曲線を Figure 4-13 に示す。応力および歪は工学値である。TPE53 の 210 °C成形体はより高温で成形した試料に比べ、弾性率および降伏応力が増大した。この結果は高融点の結晶成分の存在や、シャープな結晶回折ピークに対応する。TPE53/PBT (95/5)では TPE53 に比べ 240 °C成形体でもわずかに降伏応力の増大が確認された。これは添加した PBT が TPE53 に比べ高い降伏応力を示すためと考えられる。一方、210 °C成形体、225 °C成形体ではメルトメモリー効果による構造変化に伴い、弾性率、降伏応力がさらに増大する傾向が確認された。

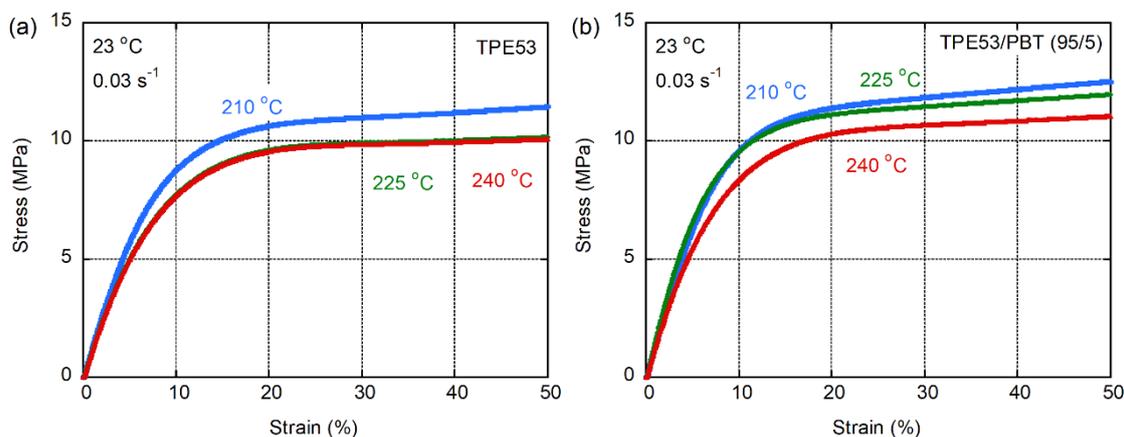


Figure 4-13. 各温度で成形したフィルムの応力-歪曲線

(a) TPE53, (b) TPE53/PBT (95/5)

4-3-3-5 引張残留歪

各温度で成形したフィルムのヒステリシス曲線を Figure 4-14 に示す。与えた歪は 10% であり、この図で除荷時の応力が 0 となる点が引張残留歪となる。TPE53 の 210 °C成形体はより高温で成形した試料に比べて 10%伸長時の引張応力が上昇しているが、荷重を除荷した後の残留歪はほぼ変化していないことが分かる。すなわち負荷応力が高くなっても引張残留歪は変わらない。これは結晶構造の発達により応力に対する塑性変形量が低減したも

のと考えられる。一方、TPE53/PBT (95/5)では同様の傾向が 225 °C成形体でも確認された。

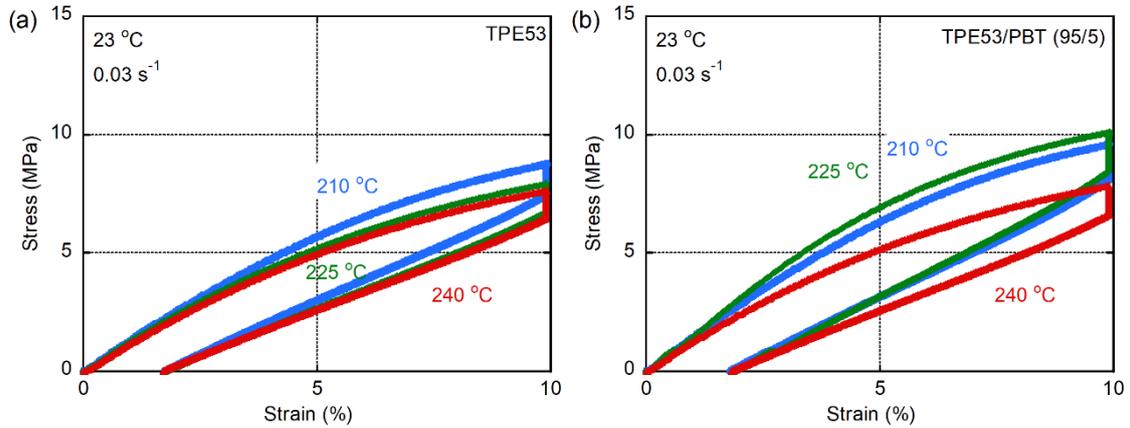


Figure 4-14. 各温度で成形したフィルムのヒステリシス曲線 (a) TPE53, (b)TPE53/PBT (95/5)

Figure 4-15 に 10%, 15%, 20%の各歪伸長を与えた際の引張残留歪を示す。同一応力で比較した際に、残留歪が低い程、歪回復性が高くゴム弾性に優れることを示す。メルトメモリー効果により結晶構造が発達した試料、すなわち TPE53-210 °C成形体、TPE53/PBT (95/5)-210 °C および 225 °C成形体はより高温で成形した試料に比べて負荷応力に対する残留歪が低減し、ゴム弾性が向上することが確認された。以上のように少量の PBT ブレンドを行うことで、メルトメモリー効果を利用した TPEE のゴム弾性向上は、より高温でも利用可能となることが判明した。

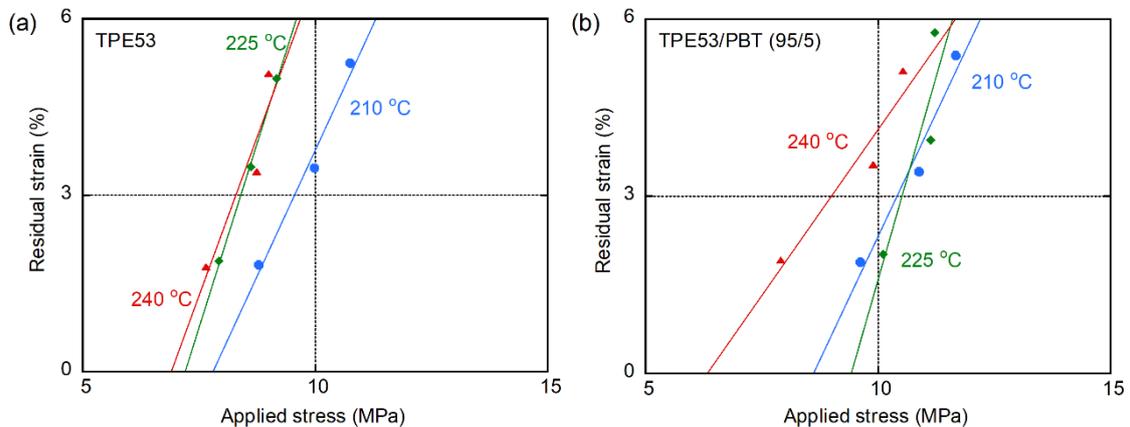


Figure 4-15. 引張残留歪の初期応力依存性 (a) TPE53, (b)TPE53/PBT (95/5)

4-3-4 延伸比5倍で成形したストランドの構造解析および力学物性評価

4-3-4-1 示差走査熱量測定

PBTの添加によるメルトメモリー効果の改質について、流動場の影響を評価すべく延伸比5倍で成形したストランドでも構造および力学物性の評価を行った。Figure 4-16 にストランドのDSC昇温曲線を示す。圧縮成形で得たフィルムと同様にTPE53の210℃成形体では高温側に2つ目のピークが観測された。

TPE53/PBT (95/5)では210℃成形体、225℃成形体共に高温側に2つ目のピークが観測され、溶け残り結晶が熱履歴で成長したことが分かる。

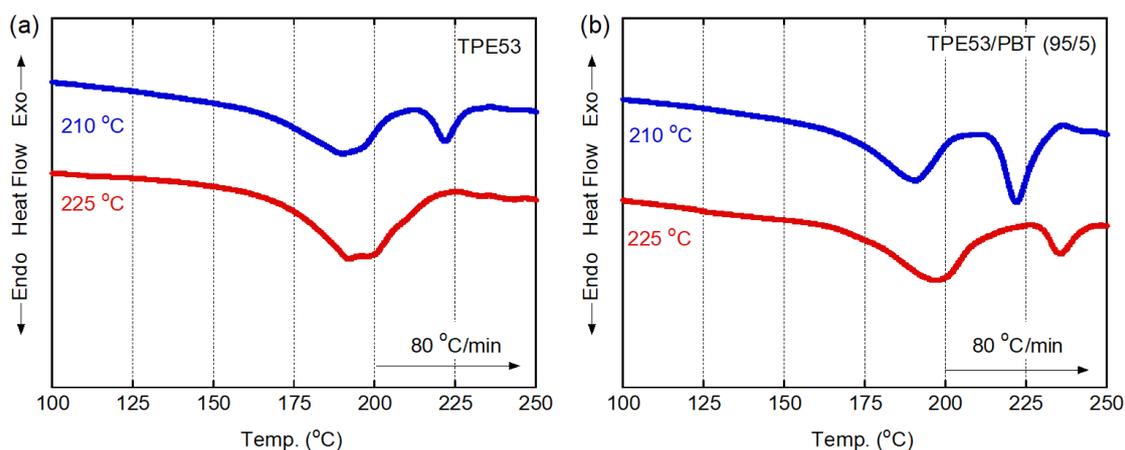


Figure 4-16. 各温度で成形したストランドのDSC昇温曲線 (a) TPE53, (b) TPE53/PBT (95/5)

4-3-4-2 広角 X 線回折

Figure 4-17 に押出ストランドの二次元広角 X 線回折(WAXD)像を示す。ここで配向度 A はピーク半値全幅 w_i を用いて以下の式(4-5)により計算した。

$$A = \frac{360 - \sum w_i}{360} \times 100 \quad (4-5)$$

TPE53 の 225 °C 成形体では結晶による回折ピークは同心円状であり無配向状態であった。一方、210 °C 成形体では明確な結晶回折ピークを示し、(010)面は子午線方向に、(100)面は赤道方向に極大を示すことが分かった。本結果は 3 章で確認した結果と対応し、メルトメモリー効果を伴った配向形成に特有の構造であり、高延伸で成形した一般的な配向試料とは異なっている³¹⁻³³。TPE53/PBT (95/5)では 210 °C 成形体, 225 °C 成形体共に明確な配向構造を形成していた。これまで確認した通り、PBT によりメルトメモリー効果を発現する温度範囲が拡大し、225 °C でも配向構造を形成したと考えられる。

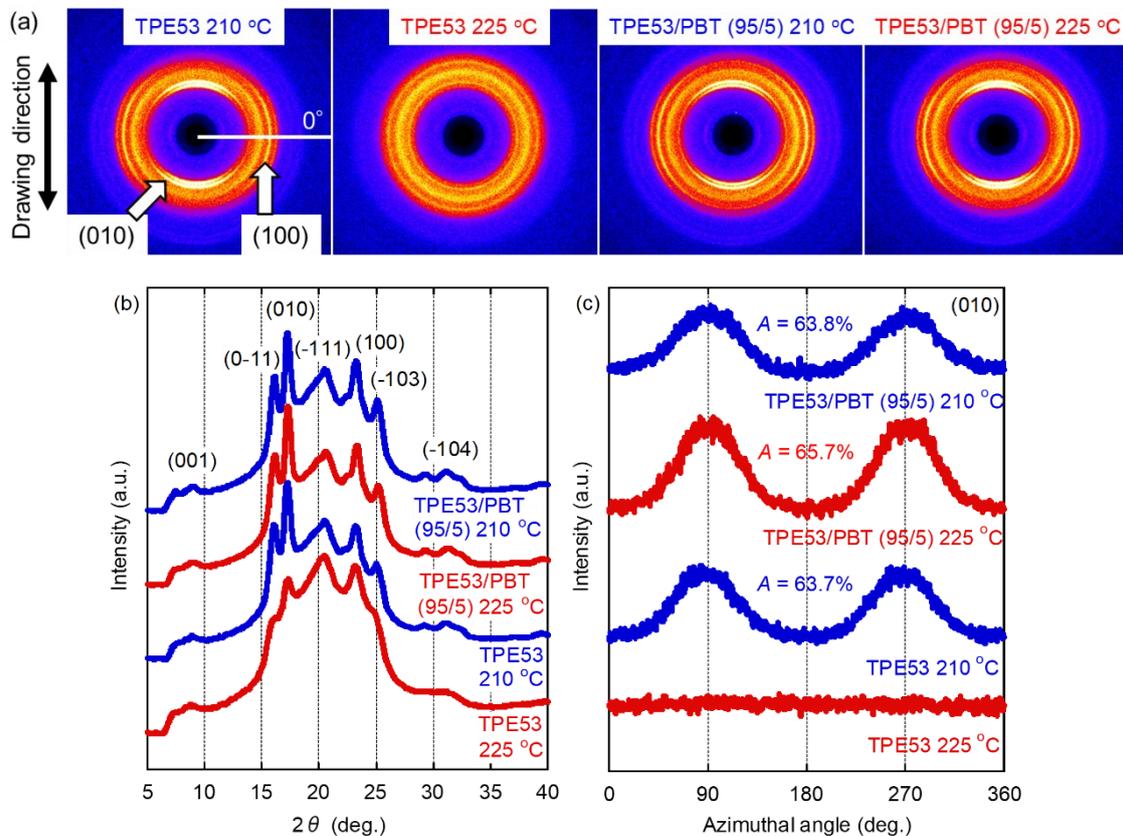


Figure 4-17. (a) 2D-WAXD 像, (b)0°における 2θ プロファイル, (c) (010)面における方位角分布

4-3-4-3 小角 X 線散乱

Figure 4-18 に押出ストランドの 2 次元小角 X 線散乱(SAXS)像を示す。TPE53 の 225 °C 押出成形体は同心円状の散乱ピークを示し、その長周期は 13.3 nm であった。一方、TPE53 の 210 °C 成形体は赤道方向に配向を示し、その長周期は 22.3 nm であった。また、TPE53/PBT (95/5) では押出温度によらず、明確な配向構造を形成し長周期も大きな値を示した (210 °C 成形体 38.2 nm, 225 °C 成形体 24.1 nm)。

以上のように、PBT の添加で TPEE のメルトメモリー効果の発現温度範囲が拡大し、配向構造の形成、長周期の増大といった現象がより高温まで観測されることが判明した。

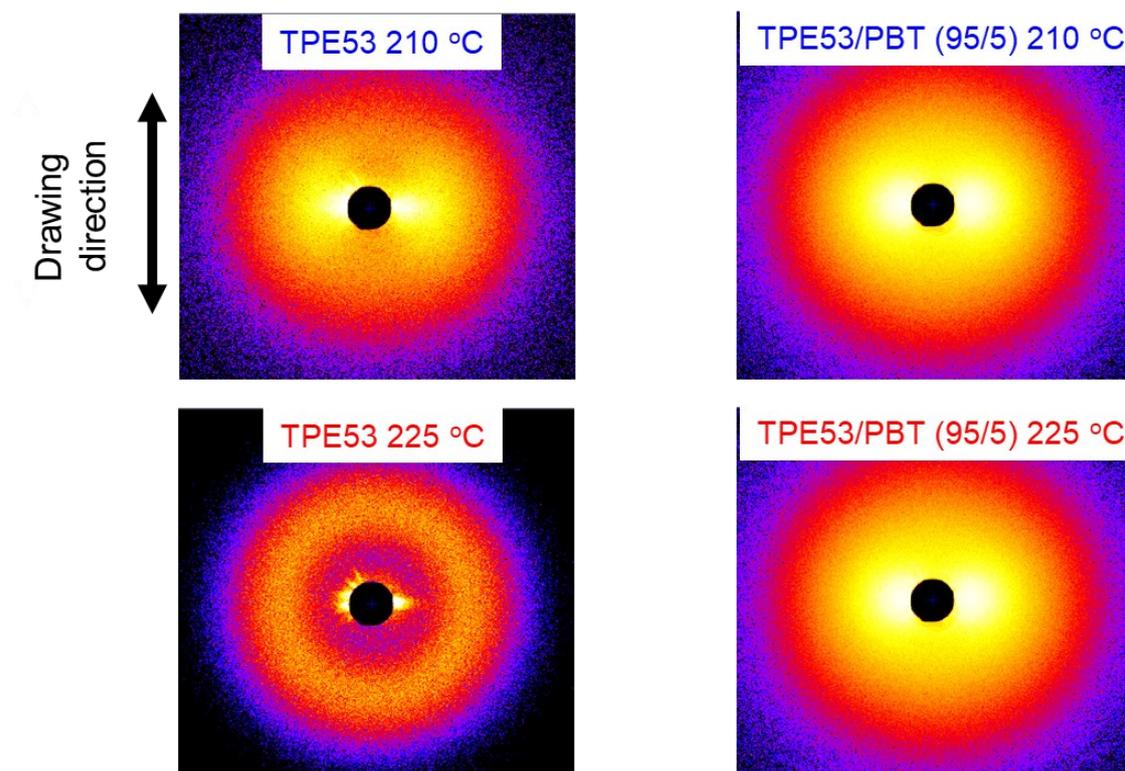


Figure 4-18. 各温度で成形したストランドの 2D-SAXS 像

4-3-4-4 引張特性

Figure 4-19 に各温度で成形したストランドの応力-歪曲線を示す。TPE53 の 225 °C成形体に比べメルトメモリー効果を伴って成形した TPE53 210 °C成形体、TPE53/PBT (95/5)の 210 °C成形体、225 °C成形体では高い弾性率を示した。なお、各サンプルの弾性率および標準偏差は Table 4-2 にまとめている。

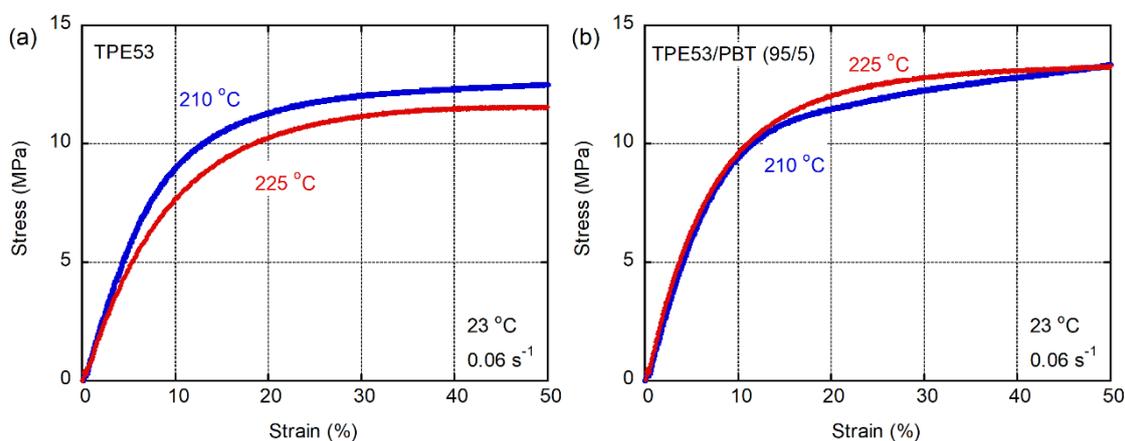


Figure 4-19. 各温度で成形したストランドの応力-歪曲線, (a)TPE53, (b)TPE53/PBT(95/5)

Table 4-2 各温度で成形したストランドの引張弾性率および標準偏差

Sample	Young's modulus (MPa)	Standard deviation (MPa)
TPE53 210 °C	133	5.3
TPE53 225 °C	109	4.7
TPE53/PBT (95/5) 210 °C	146	6.4
TPE53/PBT (95/5) 225 °C	151	5.4

4-3-4-5 動的引張弾性率の温度依存性

Figure 4-20 に各温度で成形したストランドの動的引張弾性率の温度依存性を示す。引張試験の結果と同様に TPE53 の 210 °C成形体は 225 °C成形体に比べゴム状領域で僅かながら高い貯蔵弾性率を示した。また、210 °C成形体はより低いガラス転移温度を示した。TPEE の非晶部はハードセグメントとソフトセグメントの混合物であることを考慮すると、このシフトはメルトメモリー効果により結晶化が促進され、非晶部に溶け込んだハードセグメントが減少したことに由来すると考えられる²⁴⁾。

一方、TPE53/PBT (95/5)では 210 °C成形体、225 °C成形体どちらも TPE53 の 225 °C成形体に比べ低いガラス転移温度を示した。PBT の添加でメルトメモリー効果を発現する温度が拡大し、225 °Cでも相分離の促進が生じたためと考えられる。

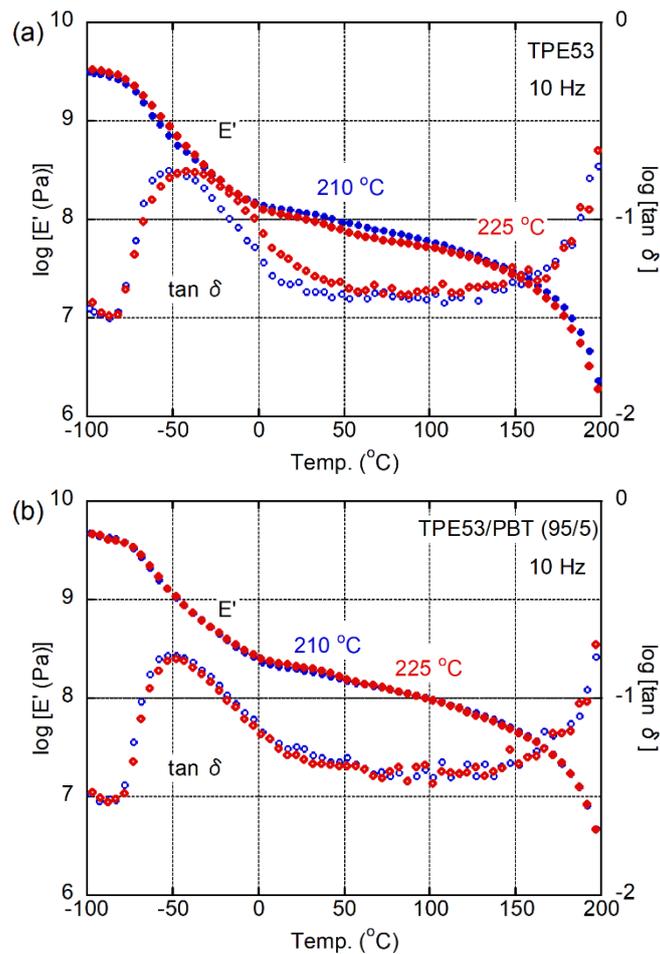


Figure 4-20. 動的引張弾性率の温度依存性, (a) TPE53, (b) TPE53/PBT (95/5)

4-3-4-6 引張残留歪

Figure 4-21 にストランドに 10%、15%の各歪伸長を与えた際の引張残留歪を示す。圧縮成形で得たフィルムと同様に、TPE53 の 225 °C成形体に比べ 210 °C成形体は応力に対する残留歪が低減し、ゴム弾性が向上していることが分かった。また、TPE53/PBT (95/5)ではこの現象が 225 °Cでも確認され、PBT の添加によりメルトメモリー効果によるゴム弾性の向上を適用できる温度範囲が広がることが明らかとなった。

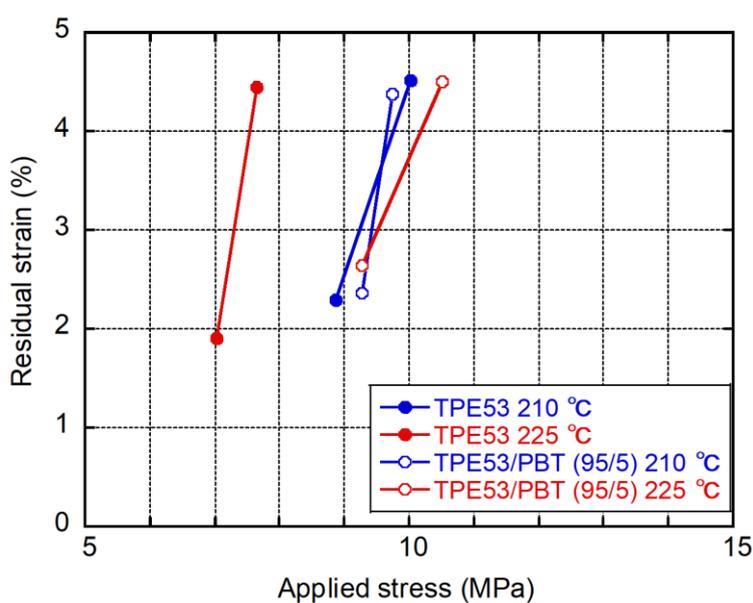


Figure 4-21. 各温度で成形したストランドの引張残留歪の初期応力依存性

4-4 結言

本章ではメルトメモリー効果を用いた TPEE の力学物性の制御について、PBT ブレンドによる改良検討を行った。2種の TPEE を用いて PBT と混合した際の熱特性、レオロジー特性を評価したところ、PBT 由来の高融点結晶の存在に伴い、メルトメモリー効果の発現可能温度が高温側に拡大することが分かった。特にハードセグメント比率の低い TPE53 では PBT と混合した際に低温側の溶融特性を損なわず、成形可能な温度範囲を拡大できることが判明した。これは TPE53 と PBT が非相溶であり、全体の流動性に与える影響が低かったためと考えられる。実際に TPE53/PBT (95/5)では、225℃においてメルトメモリー効果を示しつつ、定常流せん断粘度を低減できることが熱分析、レオロジー測定から判明した。

また、メルトメモリー効果の構造および力学物性への影響を評価するため、各温度で圧縮成形した試料の構造および力学物性の評価を行った。TPE53 単体では 210℃成形体においてメルトメモリー効果による結晶構造の発達、長周期の増大、および弾性率や歪回復性などの力学物性向上が確認された。一方、TPE53/PBT (95/5)では 210℃成形体だけでなく、225℃成形体でも同様の構造変化および力学物性の向上が生じることを確認した。

さらに流動場の影響を評価するため、押出成形した試料の構造および力学物性の評価を行った。TPE53 単体および TPE53/PBT (95/5)を結晶が溶け残る温度で押出成形した場合、メルトメモリー効果の発現に伴い成形体は配向構造を形成した。その結果、メルトメモリー効果を伴わない場合に比べ、力学物性の向上はより大きい効果を示した。

本検討より少量の PBT をブレンドすることで、メモリー効果を用いた TPEE のゴム弾性改質がより利用しやすい技術になることが期待される。

参考文献

- 1) 安田健, 田上秀一, 家元良幸, 成形加工, **14**, (2002) 821–827.
- 2) 龍野道宏, 小林恒司, 山極佳年, 成形加工, **19**, (2007) 170–174.
- 3) C. Capone, L. Di Landro, F. Inzoli, M. Penco, L. Sartore, L. Vinci, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, (2007) 1813–1819.
- 4) C. Fernandes, A.J. Pontes, J.C. Viana, A.C. Gaspar, *Adv. Polym. Technol.*, **37**, (2018) 1–21.
- 5) 森本章夫, 日本ゴム協会誌, **45**, (1972) 570–574.
- 6) 石賀成人, 元重良一, 成形加工, **13**, (2001) 798–802.
- 7) T. Sako, J. Date, M. Hagi, T. Hiraoka, S. Matsuoka, M. Yamaguchi, *Polymer*, **170**, (2019) 135–141.
- 8) N. Moonprasith, J. Date, T. Sako, T. Kida, T. Hiraoka, M. Yamaguchi, *Materials*, **15**, (2022) 1–12.
- 9) K. Tashiro, R.S. Stein, S.L. Hsu, *Macromolecules*, **25**, (1992) 1801–1808.
- 10) K. Tashiro, M. Satkowski Michael, S. Stein Richard, L. Yingjie, B. Chu, S.L. Hsu, *Macromolecules*, **25**, (1992) 1809–1815.
- 11) K.P. Gallagher, X. Zhang, J.P. Runt, G. Huynh-ba, J.S. Lin, *Macromolecules*, **26**, (1993) 588–596.
- 12) A.A. Apostolov, S. Fakirov, B. Sezen, I. Bahar, A. Kloczkowski, *Polymer*, **35**, (1994) 5247–5255.
- 13) J. Huang, J. Wang, Y. Qiu, D. Wu, *Polym. Test.*, **55**, (2016) 152–159.
- 14) A. Higashiyama, Y. Yamamoto, R. Chujo, M. Wu, *Polym. J.*, **24**, (1992) 1345–1349.
- 15) B. Fillon, J.C. Wittmann, B. Lotz, A. Thierry, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **31**, (1993) 1383–1393.
- 16) L. Sangroniz, D. Cavallo, A.J. Müller, *Macromolecules*, **53**, (2020) 4581–4604.

- 17) 日本規格協会, JISハンドブック 28-1 ゴム・エラストマーI ポリマー・配合剤の試験方法, 2021.
- 18) W.H. Buck, R.J. Cella, E.K. Gladding, J.R. Wolfe, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **60**, (1974) 47–60.
- 19) K.R. Reddy, K. Tashiro, T. Sakurai, N. Yamaguchi, *Macromolecules*, **41**, (2008) 9807–9813.
- 20) Y.S. Hu, A.R. Kamdar, P. Ansems, S.P. Chum, A. Hiltner, E. Baer, *Polymer*, **47**, (2006) 6387–6397.
- 21) H.Y. Chen, Y.W. Cheung, A. Hiltner, E. Baer, *Polymer*, **42**, (2001) 7819–7830.
- 22) J.C. Lee, S. Namura, S. Kondo, A. Abe, *Polymer*, **42**, (2001) 5453–5461.
- 23) M. Nébouy, A. De Almeida, S. Brottet, G.P. Baeza, *Macromolecules*, **51**, (2018) 6291–6302.
- 24) R.J. Cella, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **42**, (1973) 727–740.
- 25) M. Yamaguchi, T. Wakabayashi, *Adv. Polym. Technol.*, **25**, (2006) 236–241.
- 26) A. Allal, A. Lavernhe, B. Vergnes, G. Marin, *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, **134**, (2006) 127–135.
- 27) A. Allal, B. Vergnes, *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, **146**, (2007) 45–50.
- 28) M. Yamaguchi, H. Miyata, V. Tan, C.G. Gogos, *Polymer*, **43**, (2002) 5249–5255.
- 29) M. Suzuki, M.A.M. Ali, K. Okamoto, T. Taniike, M. Terano, M. Yamaguchi, *Adv. Polym. Technol.*, **28**, (2009) 185–191.
- 30) B. Fernández-d’Arlas, J. Balko, R.P. Baumann, E. Pösel, R. Dabbous, B. Eling, T. Thurn-Albrecht, A.J. Müller, *Macromolecules*, **49**, (2016) 7952–7964.
- 31) H. Li, J.L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, (2000) 917–928.
- 32) G.C. Richeson, J.E. Spruiell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, (1990) 845–875.
- 33) T. Yan, Y. Yao, H. Jin, J. Yu, Y. Zhang, H. Wang, *J. Polym. Res.*, **23**, (2016) 1–8.

第5章 総括

本論文ではポリエステル系熱可塑性エラストマー(TPEE)を用いて、その成形加工条件と構造及び力学物性との関係について研究した。特にメルトメモリー効果を用いたゴム弾性の改質手法を提案した。

(1) 成形加工条件による TPEE のゴム弾性改質 (第2章)

第2章では成形加工条件、特に熱履歴が TPEE の構造及び力学物性に与える影響について熱分析、レオロジー測定から評価した。ハードセグメント量が 65 wt.% の TPEE を用い、各温度での熔融粘弾性の周波数依存性を測定したところ、220 °C において測定中の動的せん断貯蔵弾性率(G')が増加することが確認された。また、220 °C で熔融した後、200 °C まで温度を下げて測定を行った場合、測定中の G' の増加はより顕著に確認された。これらの結果は 220 °C において TPEE の溶け残り結晶が存在しているためと考えた。一方、定常流せん断粘度を測定したところ、220 °C においても TPEE は流動性を示すことが確認された。

上記結果をもとに各熱履歴を加えた試料を圧縮成形にて作製した。220 °C 成形品はより高温で成形した試料に比べ、結晶融点の上昇、ガラス転移温度の低下、長周期の増大などの構造変化が生じていた。本結果は溶け残り結晶が結晶化を促進する現象、即ちメルトメモリー効果によるものと結論付けた。メルトメモリー効果の発現に伴い、220 °C 成形品はより高温で成形した試料に比べ、弾性率が増加しゴム弾性が向上することが判明した。また、その効果は 220 °C で熔融した後 200 °C で保持することで、さらに促進されることが判明した。これらの結果から、TPEE の課題であるゴム弾性を改質するためには結晶部と非晶部の相分離を促進させることが有効であることが判明した。

(2) 押出成形体の構造及び力学物性に及ぼすメルトメモリー効果の影響 (第3章)

第3章ではメルトメモリー効果が流動場での成形に及ぼす影響について、各種レオロジー測定を用いて詳細に評価した。第2章と同様にハードセグメント比率 65 wt.%の TPEE を用い、各温度における溶融状態での緩和弾性率の時間変化を評価した。その結果、溶け残り結晶が存在する 220 °Cでは、高温での測定に比べて応力緩和の遅延が生じた。また、220 °Cでは押出成形および延伸処理において、高いスウェル比および溶融張力を示した。これらの結果は溶融状態において溶け残り結晶がネットワークとして作用し、溶融弾性を増大したためであると考えられる。さらに各温度で 5 倍延伸にて成形した押出ストランドの配向構造の評価を偏光顕微鏡観察、二次元の広角 X 線回折(WAXD)および小角 X 線散乱(SAXS)、ラマン分光測定にて行った。230 °C押出成形体は無配向だったのに対し、220 °C押出成形体は明確な配向構造を形成していた。興味深いことに本検討で確認された配向は(010)面と(100)面が異なる方向に配向していた。これは通常の高延伸で得られた配向構造とは異なり、結晶が延伸方向と垂直に配向していることを示している。また、押出成形体の力学物性についても評価を行った。220 °C押出成形体は配向構造の形成に伴い、弾性率および降伏応力が増大し、ガラス転移温度は低下する傾向が確認された。これらの結果から、メルトメモリー効果の発現温度では溶け残り結晶がネットワークとして作用するため、試料の流動特性が大きく変化することが判明した。特に配向緩和の抑制効果、および結晶化促進効果により、配向形成効果が高まることが明らかとなった。さらにメルトメモリー効果で形成された配向は特徴的な構造であり、学術的にも興味深い知見を得た。

(3) ポリブチレンテレフタレートブレンドによるメルトメモリー効果の改質 (第4章)

第4章ではハードセグメント比率の異なる2種類のTPEEを用い、PBTの添加によるメルトメモリー効果の改質を検討した。ハードセグメント比率65 wt.%のTPEE(TPE65)はPBTブレンドによりメルトメモリー効果の発現温度は高温側に拡大した。ただしPBTと相溶することで全体の融点も上昇するため、低温側の加工可能な温度域は狭くなることが分かった。一方、ハードセグメント比率53 wt.%のTPEE(TPE53)はPBTとのブレンドにおいて、低温における加工温度域を縮小せず、より高温でもメルトメモリー効果を発現することが判明した。本現象はPBT結晶を鋳型としたTPE53の結晶化が生じている、即ち共結晶化が生じているためと考えられる。TPE53単体、およびTPE53/PBT(95/5)のサンプルについて、圧縮成形でメルトメモリー効果の有無による構造及び力学物性の変化について確認した。TPE53単体ではメルトメモリー効果に伴う結晶構造の発達及び力学物性の向上は210℃までしか確認されなかったのに対し、TPE53/PBT(95/5)では225℃までその変化が確認された。さらに押出成形でも同様の評価を行ったところ、TPE53単体では210℃までしか配向構造が形成されなかったのに対し、TPE53/PBT(95/5)では225℃でも配向構造が形成されることが判明した。その結果、得られたストランドはメルトメモリー効果を伴わずに成形したストランドに比べ、高いゴム弾性を示した。これらの結果からTPEEのメルトメモリー効果はPBTをブレンドすることで改質可能なことが判明した。特にハードセグメント比率の低いTPEEはPBTと非相溶構造を形成するため、低温側の加工性を損なわずにメルトメモリー効果を改質可能なことが分かった。

今後の展望

圧縮成形を用いた成形加工温度の影響の評価では、TPEEの相分離を進行させることでゴム弾性が向上することが明らかとなった。今後の検討としてはアニール処理の温度や時間を検討することで、TPEEの相分離を限界まで進行させた場合、ゴム弾性がどこまで向上するのかを確認したい。

押出成形ではメルトメモリー効果の発現に伴い、配向構造の形成が促進されるため、力学物性が大幅に向上することが判明した。一方、メルトフラクチャーは確認されなかったものの、低せん断速度側における溶融粘度の顕著な増大が確認された。溶融粘度の増大は装置の負荷の増大、それに伴う生産性の低下など、工業的に解決すべき課題となる。そのため、今後の検討としてはTPEEに可塑剤を加えることでメルトメモリー効果を発現しつつ、流動性を改質可能かどうか検討したい。加えてメルトメモリー効果により形成された配向構造の力学物性への影響をより詳細に評価する必要があると考えている。特に力学物性の異方性については、通常の高延伸で得られた配向との差異が期待され、学術的にも工業的にも興味深い。

PBTブレンド検討では、メルトメモリー効果の最大の課題である加工温度範囲の拡大が可能であることが分かった。しかしながら工業的に利用するためには他にも解決すべき課題は存在する。例えば実際の成形加工では一時的な生産停止など、成形時間に対するロバスト性が求められることがある。そのため、加熱時間に応じてメルトメモリー効果の程度がどのように変化するのか、またそのコントロールが可能か否かは確認が必要である。

リサイクル化に対する要求の高まりにより、熱可塑性エラストマーの工業的な需要は今後も加速すると考えられている。特に試料の組成を変えることなく様々な物性を制御できる成形加工手法による改質は、モノマテリアル化の観点でもリサイクルと親和性が高い。本技術の実用化によってリサイクル可能なエラストマーの普及率を高め、環境問題の改善に貢献できるよう、1つ1つの課題解決を進めていきたい。

業績

原著論文

1. T. Yamada, T. Kida, M. Yamaguchi
“Effect of thermal history on the structure and mechanical properties of a thermoplastic polyester elastomer”, *Polymer*, **238**, 124376 (2022)
2. T. Yamada, T. Kida, M. Yamaguchi
“Evaluation of rheological properties and generation of cross orientation of lamellae and amorphous chains in a thermoplastic polyester elastomer”, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **4** (9), 6322-6331, (2022)
3. T. Yamada, T. Kida, M. Yamaguchi
“Modification of melt memory effect by addition of poly(butylene terephthalate) to thermoplastic polyester elastomer”, *Polymer*, **285**, 126330 (2023)
4. T. Yamada, T. Kida, M. Yamaguchi
“Studies on melt memory effect at extrusion and drawing processes for thermoplastic polyester elastomer”, *AIP Conf. Proc.*, **3158**, 080001 (2024)

学会発表

国際学会

5. T. Yamada, M. Yamaguchi
“Modification of mechanical properties by processing condition for thermoplastic elastomer”,
Annual Meeting of Society of Plastic Engineering, ANTEC2021, Online, May 2021

6. T. Yamada, T. Kida, M. Yamaguchi

“Study on structure and properties for thermoplastic polyester elastomers prepared by different processing conditions”, Polymer Processing Society, PPS-37, Fukuoka, Japan, April 2022

7. T. Yamada, T. Kida, M. Yamaguchi

“Melt memory effect at extrusion and drawing processes for thermoplastic polyester elastomer”, Polymer Processing Society, PPS-38, St. Gallen, Switzerland, May 2023

8. T. Yamada, T. Kida, M. Yamaguchi

“Studies on the melt memory effect of thermoplastic polyester elastomer and poly(butylene terephthalate) blend”, 2nd International Summit on Biopolymers and Polymer Science, ISBPS2024, Porto, Portugal, June 2024

国内学会

9. 山田拓海, 木田拓充, 山口政之

構造制御によるポリエステル系熱可塑性エラストマーの力学特性の改質
日本化学会関西支部北陸地区研究発表会, オンライン, 2021年11月

10. 山田拓海, 木田拓充, 山口政之

構造制御によるポリエステル系熱可塑性エラストマーのゴム弾性向上
プラスチック成形加工学会 第33回 年次大会, 船堀, 2022年6月

受賞等

11. 日本化学会関西支部北陸地区研究発表会 ベストポスター賞

謝辞

本研究の遂行にあたり、研究の心構えから論文の執筆、発表の方法に至るまで丁寧にご指導、ご助言を頂いた、指導教員である本学先端科学技術研究科物質化学フロンティア研究領域、山口政之教授に厚く御礼申し上げるとともに、深く感謝の意を表します。また、お忙しい中、本博士論文の審査を行っていただき有益な助言を頂きました、本学先端科学技術研究科、栗澤教授、後藤教授、篠原准教授、九州大学 先導物質化学研究所 分子集積化学部門 小椎尾准教授に心から感謝いたします。

研究の遂行にあたり、様々なサポートを頂きました株式会社ブリヂストン エラストマー研究チームの皆様へ深く感謝いたします。特に本研究に携わる機会を頂いた筆本主査により一層感謝いたします。

最後に、共に研究を行い公私共にお世話になりました滋賀県立大学工学部材料化学科、木田拓充講師、山口政之研究室秘書である松本雅美様、研究室の皆様、長きに渡る私の学生生活を支援して下さった家族、友人に感謝するとともに、皆様の今後さらなるご活躍を心からお祈りいたします。

令和7年3月

北陸先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科 先端科学技術専攻

山口政之研究室

博士後期課程3年

山田 拓海