

Evaluation of structure development for syndiotactic polystyrene films

(金沢大院) ○ (学) 齊藤雄太, (正) 山田敏郎  
(出光興産) (正) 金井俊孝, (正) 武部智明

Syndiotactic polystyrene (s-PS) is a semicrystalline polymer having a high melting point of about 270°C. In recent years, extensive studies have been carried out on its crystalline morphologies. But these morphological studies on s-PS crystallites were developed under the quiescent state.

In this study, the structure development and stretchability of s-PS and a-PS (amorphous polystyrene) during the stretching process were evaluated by using in-situ observation, such as the light scattering, the birefringence and the wide angle X-ray scattering.

As a result, the true stress of s-PS is higher than that of a-PS over the true strain of 1.2. The value of birefringence of s-PS is higher than that of a-PS. These results are caused by orientation-induced crystallization. Key words: Syndiotactic polystyrene, orientation-induced crystallization, stretchability

1. 緒言

シンジオタクチックポリスチレン (s-PS) は約 270°C と非常に高い融点を持つ、結晶性樹脂である。SPS については、静的状況下における結晶構造や熔融状態における構造変化の報告がなされているが、フィルム延伸時の挙動や構造変化についての報告は少なく、同じ原料から合成したアモルファスポリスチレン (a-PS) との違いが明らかにされていないのが現状である。

そこで、本研究では、s-PS と a-PS について、一軸引張試験と共に、複屈折または光散乱を同時に測定することにより、結晶性 s-PS の延伸挙動や構造変化の特徴を明らかにすることを目的とする。

2. 実験

2.1 試料

本研究では、s-PS と a-PS の二種類のポリスチレンを用いた。s-PS は出光興産株式会社の XAREC F2907 を、a-PS は PS-JAPAN 株式会社の G9504 を使用した。シート厚さを 400µm に統一し、T-ダイキャスト法によりサンプルを作成した。Table 1 にサンプル名とガラス転移温度、Mw (重量平均分子量) と Mw/Mn (分子量分布) を示す。

Table 1 sample list

	Tg[°C]	Mw[ × 10 <sup>4</sup> ]	Mw/Mn
s-PS	96	25.5	2.1
a-PS	100	28.2	2.8

2.2 測定

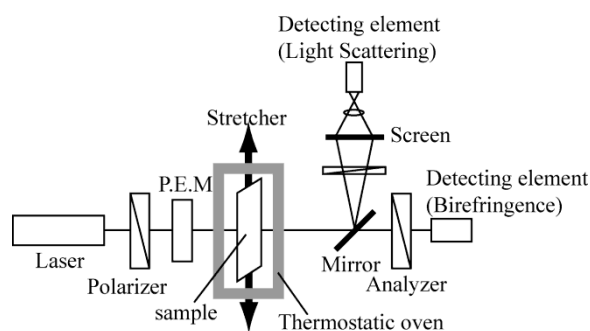


Fig. 1 Schematic diagram of experiment apparatus

本実験では Fig. 1 に示す(株)オーク製作所製オプトレオメータを用いた。複屈折測定系を一軸延伸機と組み合わせ、応力-ひずみ曲線と複屈折の情報を同時取得できる。また、光源に 30mW の He-Ne レーザー光を用いて、延伸過程での光散乱の情報を得られるように改良した。

フィルムを 9mm×25mm の短冊状に切り、延伸グリップに挟んだ後、任意の温度に設定した恒温槽内にセットし、30min 予熱後、任意の延伸速度で延伸比 5 倍まで延伸をおこなった。散乱パターンは高次構造内の散乱体の光学異方性や配向を反映する Hv パターンの評価でおこなった。また、延伸後サンプルの広角 X 線散乱測定 (WAXS) を結晶構造の解析のためにおこなった。

Yuta SAITO, Toshiro YAMADA\*:  
Graduate School of Natural Science & Technology  
Kanazawa Univ.,  
Toshitaka KANAI, Tomoaki TAKEBE:  
Performance Materials Laboratories, Idemitsu Kosan Co.,  
\*Kakuma-machi, Kanazawa, Isikawa, JAPAN 〒920-1192  
Tel: 076-234-4802, Fax: 076-264-6257  
E-mail: tyamada@t.kanazawa-u.ac.jp

### 3. 結果と考察

#### 3-1.s-PS と a-PS の比較

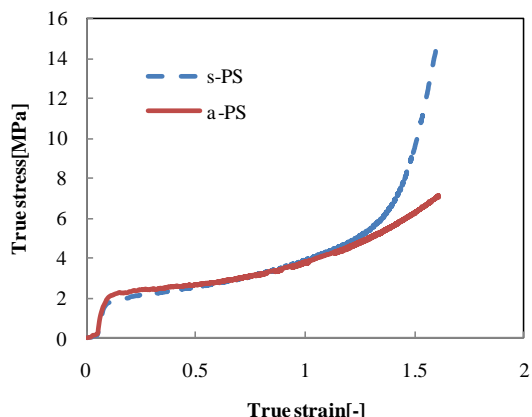


Fig. 2 Comparison of the true stress-true strain curve s-PS & a-PS

Fig.2 に延伸温度  $T_g+10^\circ\text{C}$ 、延伸速度 860%/min で延伸を行った真応力-真ひずみ曲線を示す。これを見ると、真ひずみ 1.2 (延伸倍率 3.3 倍) の領域において s-PS の応力が顕著に立ち上がっているのがわかる。これは、配向結晶化の影響ではないかと考えられる。

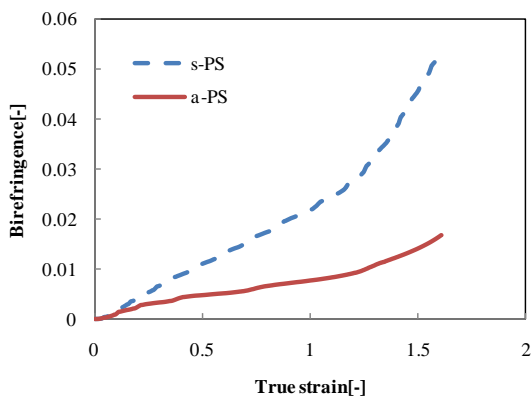


Fig.3 Birefringence-true strain curve of s-PS & a-PS

Fig.3 に延伸温度  $T_g+10^\circ\text{C}$ 、延伸速度 860%/min で延伸を行った複屈折-真ひずみ曲線を示す。真応力-真ひずみ曲線とは異なり、延伸初期から s-PS と a-PS には違いが見られ、s-PS の方が複屈折の増加が大きい。さらに、真応力-真ひずみ曲線において、s-PS の応力が顕著に立ち上がる真ひずみ 1.2 (延伸倍率 3.3 倍) の領域において、さらに複屈折が急激に増加していることがわかる。これより、延伸初期から s-PS と a-PS で構造形成に違いがあるのではないかと考えられる。

#### 3-2.s-PS の延伸による構造変化

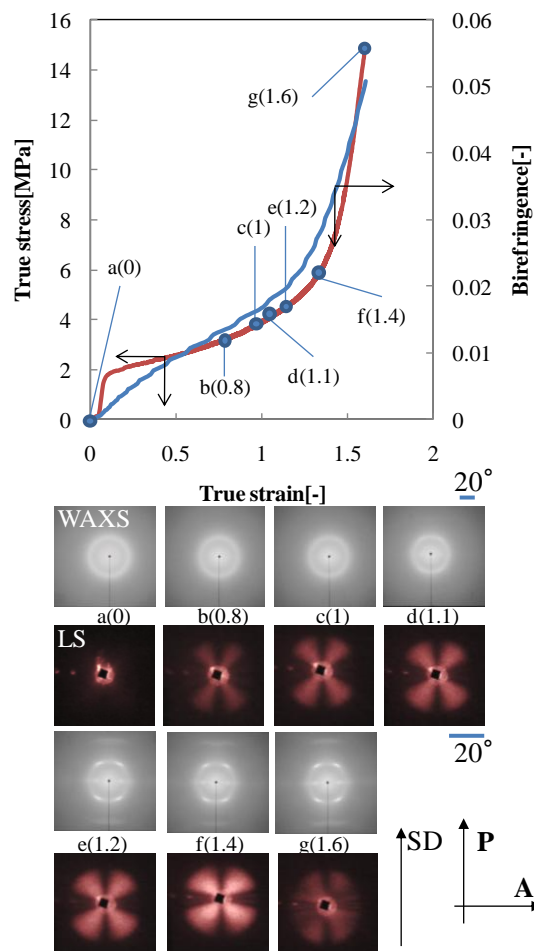


Fig. 4 Light scattering and wide-angle X-ray Scattering pattern of s-PS

Fig.4 に延伸温度  $T_g+10^\circ\text{C}$ 、延伸速度 860%/min で延伸を行った s-PS の Hv 光散乱と WAXS の変化を示す。これを見ると、真ひずみ 0.8 (延伸倍率 2.2 倍) の時点から Hv 光散乱に X 状の散乱が見られる。

WAXS の観察でも真ひずみ 1.2 (延伸倍率 3.3 倍) から配向結晶化が進行しており、光散乱の結果から延伸による構造形成が徐々に進行し、真ひずみ 1.4 (延伸倍率 4 倍) 以上では真応力が急激に立ち上がり、構造が崩壊していくことがわかる。

#### 4. まとめ

s-PS は延伸により真ひずみ 1.2 (延伸倍率 3.3 倍) に領域から真応力と複屈折が顕著に立ち上がり、WAXS 像にも変化が見られる。つまり、この領域から配向結晶化が強く起こっている。また、複屈折については、低ひずみ領域においても a-PS と大きく異なり、これは、Hv 光散乱に見られる X 状の散乱と関係していると考えられる。