高分子の流動場結晶化の直接観察で見る自己組織化現象

Acceleration Mechanism of Growth Rates under Low Shear Rate Flow—Due to the Oriented Melt—Novel Morphology of Spirallite—

渡 邊 香 織・彦 坂 正 道・小 山 清 人

1. はじめに

結晶性高分子材料は、非晶性高分子材料に比べて機械的強度、耐熱性、耐薬品性が著しく高いなどの優れた特性を示すことが理論的に期待されているが、その本来の特性はほとんど実現されていない。その理由は、成形加工に特有な「流動場結晶化」メカニズムが解明されていないために、理想的な構造・物性の実現出来ていないためである。

高分子の場合、融液構造は外場により著しく影響を受ける。高分子鎖の融液に異方性の強い外場(伸長・せん断流動など)を与えた場合、分子鎖は引き伸ばされて oriented melt(配向融液)が形成されると考えられるが実験的に検証されていない¹⁾。一方、外場のかからない「静置場」の場合、高分子鎖はランダムコイルになり、isotropic melt(等方融液)が形成される²⁾。

さらに融液構造は、結晶化速度や結晶化度及び配向、モルフォロジー、高次構造形成などの融液結晶化挙動を著しく支配すると考えられる。例えば異方性の強い流動場結晶化の場合、oriented melt からは配向結晶が、静置場結晶化の場合、isotropic melt からは球晶が生成すると考えられる¹⁾。

成形加工において、流動場の結晶化挙動は機械的特性や耐熱性などの結晶性高分子材料特性に著しく影響する。したがって流動場における高分子の融液構造と結晶化メカニズムの関係は、科学的にも産業的にも大変重要であるが解

明されていない。我々は融液構造と結晶化メカニズムの関係を鍵として、流動場結晶化メカニズムの解明を目指してきた。

1.1 従来の流動場結晶化の研究

1.1.1 高ひずみ速度

高せん断流動場(せん断速度 $\dot{\gamma} > 10^2 \text{s}^{-1}$)の融液結晶化において、Fritzsche らは顕微鏡観察からポリエチレンオキサイド(PEO)の球晶の核生成速度(I)や成長速度(V)が静置場に比べて著しく加速されることを明らかにした³⁾。

我々は、高速溶融紡糸において、融液中の分子鎖が高伸長ひずみによって引き伸ばされることにより結晶化速度が著しく加速され、配向繊維が形成されることを示した⁴⁾。しかし、融液構造と結晶化の関係は不明なことが多い。

1.1.2 低ひずみ速度

低せん断流動場($\dot{\gamma} < 10 \text{s}^{-1}$)の融液結晶化においても、Wolcovicz⁵⁾、Monasse⁶⁾ら多くの研究者が顕微鏡観察から球晶の I や V が静置場に比べて加速されることを明らかにしてきた。Wolcovicz⁵⁾は「低せん断流動場でも、融液中の全分子鎖が配向するために結晶化が加速される」と仮定したが、この仮定は高分子液体論からみると疑問である。Monasse⁶⁾は、「低せん断流動場において、球晶界面でせん断速度が速くなるために、成長速度が促進される」と推測したが、実験的に検証されていない。

我々は、低せん断流動場の融液結晶化においてまばらに発生する繊維状の“shish”の速度論的研究から、異物やshishの界面近傍ではshishの I や V が加速され、界面から遠い所では球晶が生成することを実験的に示した^{7,8)}。shishの結晶化加速は、異物や結晶などの界面近傍でひずみ速度が増大するために oriented melt が形成されるためであるという「仮説」を提唱した。しかし、oriented melt

KAORI WATANABE
広島大学産学連携センター 非常勤講師
博士(工学)
〒739-8521 広島県東広島市鏡山 1-7-1
広島大学総合科学部物質科学講座
ソフトマテリアル物理研究室 B212
Tel: 082-424-6538 Fax: 082-424-0757
E-mail: watanabe@vbl.hiroshima-u.ac.jp
〈専門〉高分子結晶
〈趣味〉手芸

MASAMICHI HIKOSAKA
広島大学大学院総合科学研究科教授 理学博士
〒739-8521 東広島市鏡山 1-7-1
Tel: 082-424-6548 Fax: 082-421-2652
E-mail: hikosaka@hiroshima-n.ac.jp
〈専門〉高分子物理
〈趣味〉芸術鑑賞

KIYOHITO KOYAMA
山形大学工学部機能高分子工学科 教授
博士(工学)
〒992-8510 山形県米沢市城南 4-3-16
Tel: 0238-26-3055 Fax: 0238-26-3411
E-mail: koyama@yamagata-u.ac.jp
〈専門〉高分子レオロジー工学、超音波工学

形成メカニズムは実験的に明らかになっていない。

1.2 成形過程の結晶化

高分子の成形加工において、射出成形物を例にとると、金型の表面近傍の“スキン層”と中心部の“コア層”に分かれる。スキン層は厚さ 0.5mm 程度で、「shih-kebab」などの配向結晶から形成され、コア層は球晶から形成されている⁹⁾。ここで、「shish-kebab」は Pennings らが溶液結晶化において初めて発見した伸びきり鎖結晶とそのまわりにラメラ晶が epitaxial 成長した配向結晶と同じである¹⁰⁾。したがって実際の成形物は、配向結晶と球晶が複合した傾斜材料になっている。スキン・コア層は製品の性能に大きく影響するために、これらの形成メカニズムを知ることが非常に大切である。流動場結晶化メカニズムが解明できればスキン・コア層形成メカニズムは明らかになり、高性能・新成形加工開発が期待できる。

1.3 目的

本解説の目的は、1. せん断流動場結晶化メカニズムを説明するうえで最も重要な、せん断速度勾配面内での融液結晶化を顕微鏡的に直接観察できる新装置を開発すること、2. 低せん断流動場結晶化で発見した新しい形態である“渦巻き結晶(spiralite)”について説明すること、3. 渦巻き結晶の成長速度 V の異方性を検出することによって oriented melt 形成を初めて実験的に証明すること、4. oriented melt の発生メカニズムを理論的に説明すること、5. 以上を普遍化して、低ひずみ速度の場合には界面で oriented melt が発生し、高ひずみ速度の場合には均一な oriented melt が発生し、 I 、 V が加速して配向結晶が生成するという流動場結晶化メカニズムを提唱することである。

2. 実験方法

2.1 試料

試料は、ポリブテン (PB-1) ($M_w=18 \times 10^4$, $M_w/M_n=3.3$) ポリプロピレン (iPP) (旧チッソ(株), $M_w=22 \times 10^4$, $M_w/M_n=2.9$) を用いた。

2.2 装置

本研究では、せん断速度勾配面内での融液結晶化を顕微鏡的に直接観察するために「せん断流動場直接観察装置 (Shear Flow Observation apparatus(SFO))」を世界で初めて開発した(図 1)¹¹⁾。SFO 装置は、内側の回転円筒と外側の固定円筒で構成された小型の「二重円筒型装置」である。内側の回転円筒と外側の固定円筒の間のギャップは 0.5 mm であり、サンプルは、内径 109mm、外径 110mm、厚さ 3mm の“ドーナツリング状”である。融液の上表面は空気にふれている自由表面である。二重円筒型装置は、サンプル全面に均一なせん断を長時間加えることができた。

図 1 Schematic illustration of a Shear Flow Observation apparatus (SFO) and growth of spherulites in the bulky melt under shear flow. 3Dspherulites are formed within the bulky melt and “half spherulites (spiralite)” are formed near the free surface of the melt.

2.3 結晶化観察

SFO 装置を用いて融液結晶化挙動を顕微鏡で直接観察した。ある最高温度で 5 分間溶融させてから結晶化温度に保持した後、低せん断 ($\dot{\gamma}=0.01 \sim 1.0s^{-1}$) を与えた(図 2)。PB-1 と iPP の場合の最高温度 T_{max} 、結晶化温度 T_c はそれぞれ $T_{max}=180^{\circ}C$ 、 $200^{\circ}C$ 、 $T_c=102 \sim 108^{\circ}C$ 、 $138 \sim 145^{\circ}C$ である。

ドーナツリング状融液の内部では 3 次元球晶(3D)球晶、自由表面近傍には半球晶が観察された(図 1)。半球晶上部には“二重渦巻き模様”が観察されたので“渦巻き結晶(spiralite)”と命名した(後述)。

ある大きさに成長した渦巻き結晶を急冷して、成長をとめた後、渦巻き結晶の表面の観察は、レーザー顕微鏡(キーンエンス VK-9500)を用いて行った。また、上記の渦巻き結晶をマイクロームにより $20\mu m$ 間隔で輪切りにして、その断面を顕微鏡観察し、3 次元的形態を再構成した。

PB-1 and iPP

図 2 Crystallization process of PB-1 and iPP showing crystallization parameters.

3. 結果

3.1 “渦巻き結晶(spiralite)”の発見

低せん断流動場での融液結晶化において、ドーナツリング状の融液中に均一に分布した 3D 球晶が観察できた(図 1,3)。3D 球晶は、速度勾配場内で回転していた。さら

図3 Typical polarizing optical micrograph of a rotating 3D spherulite of PB-1 under shear flow ($\dot{\gamma}=0.025\text{s}^{-1}$ $T_c=108^\circ\text{C}$)

に我々は「二重渦巻き結晶(spiralite)」という新しい形態を発見した(図4)。渦巻き結晶は融液中の球晶が自由表面近くで生成した半球晶であった。半球晶の空気にふれている自由表面の部分に、「渦巻き模様」が観察できた(図4)。渦巻き結晶はPB-1でもiPPでも観察できたので、物質によらない普遍的形態であると考えられる。よって、PB-1についての典型的な結果を以下に示す。ここで、 $\dot{\gamma}$ と T_c は一定にした($\dot{\gamma}=0.1\text{s}^{-1}$, $T_c=102^\circ\text{C}$)。

3.4で渦巻き結晶と3D球晶の成長メカニズムが同じであることを示す。よって本解説では渦巻き結晶の成長を手がかりにして低せん断流動場結晶化メカニズムを明らかにする。

図5に渦巻き結晶の詳細なモルフォロジーを示した。図5(a)は成長中の渦巻き結晶の偏光顕微鏡写真であり、点線の円は、半径 r の球晶外円である。渦巻き結晶中心 O を

図4 Typical in-situ polarizing optical micrographs of rotating spiral pattern of growing spiralite of PB-1 ($\dot{\gamma}=0.025\text{s}^{-1}$ $T_c=108^\circ\text{C}$)

中心として、座標XYZ軸をとった。速度勾配面をXZ面とし、X軸を流動方向、それに対して垂直方向をZ軸、XZ面に対して垂直下向き方向をY軸とした。渦巻きのピッチは $36\mu\text{m}$ であった。図5(b)に、急冷した渦巻き結晶のスライス断面の偏光顕微鏡写真を示す。この断面は、球晶の中心を通るXY面である。点線で示した外円の外の放射状のラメラは、急冷中に成長したものである。自由表面上には周期的な振動が見られた。この振動のピッチも $36\mu\text{m}$ で、(a)のピッチに一致した。半球晶の下部分の動径方

図5 Three dimensional morphology of “half spherulite(=“spiralite”)” with spiral pattern of PB-1 crystallized at $\dot{\gamma}=0.1\text{s}^{-1}$ and $T_c=102^\circ\text{C}$. (a) In-situ optical micrograph of a top view of the spiral pattern of the growing “spiralite”(t=600s). Double Archmedes spirals are superimposed by solid curves. (b) Polarizing optical micrograph of central cross section of the quenched half spherulite “spiralite”. (c) Laser microscope image of spiral pattern of the quenched half spherulite “spiralite”.

図6 Growth of a spiralite of PB-1 crystallized at $\dot{\gamma}=0.1\text{s}^{-1}$ and $T_c=102^\circ\text{C}$. (a) Plots of r_{OB} against t . Upper horizontal axis indicates Φ . The slope around Z-axis was much larger than that around X-axis. (b) Plots of V and $\langle V \rangle$ against t and Φ . V showed $V(\text{max})$ and $V(\text{min})$ periodically around Z-and X-axes, respectively.

向に放射状にみえるラメラの形態は、静置場で生成する3D球晶と同じであった。図5(c)に渦巻き結晶の自由表面のレーザー顕微鏡写真を示す。点線の円は、球晶の外円を示す。鮮明で立体的な渦巻き模様が得られた。

3.2 渦巻き結晶の成長速度の検出法

回転している渦巻き結晶の異方的な成長速度を求めるために、表面に固定した点B(図5(a))における成長速度 V を求めた。成長面がZ軸方向にきたときの V を $V(Z)$ 、X軸方向にきたときの V を $V(X)$ とする。

融液中の3D球晶の場合、模様が均一であるために固定点Bの正確な回転検出が困難であった。よって平均の成長速度 $\langle V \rangle$ しか求めることができなかった。

一方、渦巻き模様の回転は正確に検出できるので、渦巻き結晶は回転の可視化として大変好都合であった。 V は、

$$V(t) = V(\Phi) = \frac{dr_{OB}}{dt} \quad (1)$$

ここで、 r_{OB} は球晶の原点OからBまでの距離、 t は時間、 Φ はX軸と r_{OB} の間の回転角度である(図5(a))。

3.3 回転している渦巻き結晶の異方的な成長速度 $V(Z)$ と $V(X)$

回転している渦巻き結晶は時間 t とともに成長していた(図4)。渦巻き結晶の r_{OB} を t 、 Φ に対してプロットした(図6(a))。 r_{OB} は t 、 Φ に対して直線的に増加し、 $\Phi \cong 0.8\pi$ (D点)と 1.2π (C点)で折れ曲がった。よって渦巻き結晶は脈動しながら成長していた。B点がZ軸方向を向いたときの傾き V は大きく($V(\text{max})=V(Z)$ とする)、X軸方向を向いたときの傾き V は小さかった($V(\text{min})=V(X)$ とする)(図6(b))。よって次の関係を得た。

$$\begin{aligned} V(Z) &= V(\text{max}) = 0.32 \mu\text{m/s} & \text{Z軸方向} \\ V(X) &= V(\text{min}) = 0.07 \mu\text{m/s} & \text{X軸方向} \quad (2) \\ V(Z) &\gg V(X) & \quad (3) \end{aligned}$$

$V(Z) \gg V(X)$ になるのは、Z軸方向の界面上で生成する2次核の臨界核形成自由エネルギー ΔG^* がX軸方向の

図7 Plots of $r(t)$ of PB-1 against t at $\dot{\gamma}=0.1\text{s}^{-1}$ and $T_c=102^\circ\text{C}$.

図8 Plots of r of the 3D spherulite of PB-1 against t crystallized at $\dot{\gamma}=0.1\text{s}^{-1}$ and $T_c=102^\circ\text{C}$.

界面での ΔG^* よりも小さいためである。よく知られているように V と ΔG^* の関係は、

$$\ln V \propto \Delta G^* \quad (4)$$

ただし

$$\Delta G^* \propto \sigma \sigma_e \quad (5)$$

である。ここで、 σ と σ_e はそれぞれ側面の自由エネルギーと端面の自由エネルギーである。式(5)から Z 軸方向の界面では $\sigma \sigma_e$ が小さいので oriented melt が、 X 軸方向の界面では $\sigma \sigma_e$ が大きいので isotropic melt が形成されていることが初めて実験的に証明できた。

3.4 回転している渦巻き結晶の平均成長速度 $\langle V \rangle$

渦巻き結晶の外円の半径 r を t に対してプロットした(図7)。 $r(t)$ は t に対して直線的に増加した。したがって渦巻き結晶の平均成長速度 $\langle V \rangle$ は、

$$\langle V \rangle \equiv \frac{dr}{dt} = 0.23 \mu\text{m/s} \quad (6)$$

であった。一方、流動場での 3D 球晶の $\langle V \rangle$ は、

$$\langle V \rangle = 0.19 \mu\text{m/s} \quad (7)$$

であった(図8)。よって、(6)(7)から

$$\langle V \rangle (\text{渦巻き結晶}) \cong \langle V \rangle (3\text{D 球晶}) \quad (8)$$

図9 Plots of r of the 3D spherulite of PB-1 against t in quiescent state ($T_c=102^\circ\text{C}$).

図10 Plots of r of the 3D spherulite of PB-1 against t crystallized at $\dot{\gamma}=0.1\text{s}^{-1}$ and $T_c=102^\circ\text{C}$.

が得られた。故に、渦巻き結晶半球部分と 3D 球晶の成長が同じであることが確認出来た。よって渦巻き結晶の成長を研究することが 3D 球晶の成長を研究することと等価であることが確認できた。

3.5 静置場での球晶の成長速度

静置場での球晶の半径 r を t に対してプロットし、成長速度 (V_Q) を得た(図9)。

$$V_Q = 0.053 \mu\text{m/s} \quad (9)$$

V_Q を渦巻き結晶の $V(Z)$ 、 $\langle V \rangle$ 及び $V(X)$ と比較検討すると、

$$V(Z) > \langle V \rangle > V_Q \quad (10)$$

$$V_Q \cong V(X) \quad (11)$$

であった。よって、流動場の $V(Z)$ 、 $\langle V \rangle$ は、静置場の V_Q に比べて加速されていること、及び $V(X)$ は V_Q と同程度であることがわかった。以上の実験事実は流動場結晶化において Z 軸方向の界面で oriented melt が、 X 軸方向の界面で isotropic melt が形成されている証拠である。

3.6 渦巻き結晶の角速度

渦巻き結晶の ϕ は t とともに直線的に増加し、

$$\phi = \Omega t + C \quad (12)$$

が得られた(図10)。ここで、 Ω は渦巻き結晶の角速度、 C は定数である。 Ω と C は、

$$\Omega = \frac{d\phi}{dt} = 1.8 \times 10^{-2} \text{rad/s}, C = -7.9 (\text{rad}) \quad (13)$$

したがって、

$$\Omega = \frac{1}{6} \dot{\gamma} \ll \dot{\gamma} = 0.1 \text{s}^{-1} \quad (14)$$

が得られた。故に Ω は $\dot{\gamma}$ に追従していない。これは粘性流体の摩擦のためである。これが後述するように oriented melt 発生の原因である。

4. 理論：界面での Oriented melt 発生と成長速度加速メカニズム

4.1 異物(結晶)界面近傍のせん断速度増大

低せん断場においても、界面で $\dot{\gamma}(Z)$ が著しく大きくなることを理論的に示す。せん断流動場の融液中の結晶(ゴミ、核剤でもよい)を図11に示す。簡単のために異物は球状とする。結晶中心 O を中心にして 3.2 と同様に XYZ 軸をとる。融液の速度 $v(Z)$ 、せん断速度を $\dot{\gamma}(Z)$ とおくと

$$\dot{\gamma}(Z) \equiv \frac{dv(Z)}{dZ} \quad (15)$$

図11 Schematic illustration of mechanism of increase of micro $\dot{\gamma}(Z)$ on the interface of crystal or particle under shear flow. $v(Z)$ (heavy curve) continuously increase from V_p and approaches to $v_t(Z)$ with increase of Z . $\dot{\gamma}_t(Z)$ (broken curve) significantly increase near the interface. Essential reason for significant increase of $\dot{\gamma}(Z)$ is due to $\Omega \ll \dot{\gamma}$.

結晶がない場合には融液の速度 $v_t(Z)$ は

$$v_t(Z) \equiv Z \quad (16)$$

で与えられ、図 11 の直線になる。結晶をせん断流動場に入れた時には、結晶は角速度 Ω で回転し始める。Z 方向の結晶界面上の点 P の半径を r_{OP} とおくと、P の X 方向の速度は、

$$v_P = \Omega r_{OP} \quad (17)$$

である。融液は結晶界面でスリップしないので P 点での融液の速度は

$$v(Z) = v_P \quad \text{for } Z \approx r_{OP} \quad (18)$$

である。式(14) (17) (18)から、

$$v(Z) < v_t(Z) \quad \text{for } Z \approx r_{OP} \quad (19)$$

である。結晶界面から遠ざかると、 $v(Z)$ は急激に増大して v_t に漸近する(太線)。よって式(15)から $\dot{\gamma}(Z)$ は界面近くで急激に増大し

$$\dot{\gamma}(Z) \gg \dot{\gamma} \quad \text{for } Z \approx r_{OP} \quad (20)$$

となり、界面から遠くでは

$$\dot{\gamma}(Z) \approx \dot{\gamma} \quad \text{for } Z \gg r_{OP} \quad (21)$$

となる(破線)ことが示された。

4.2 Oriented melt 形成メカニズム

$t=0$ でせん断を印加すると、吸着分子鎖は $v(Z)$ にしたがって変形しようとする(図 12)。界面付近では $\dot{\gamma}(Z)$ が著しく増大するので、分子鎖の部分長“ab”は“a'b'”のように著しく引き伸ばされる。界面から遠いところでは $\dot{\gamma}(Z)$ は小さいので“cd”は“c'd'”のようにあまり変化しない。よって分子鎖の形は伸長により、半球状から“ひとだま状”に変化する。分子鎖の伸長がエントロピー緩和と競合して勝つ場合には“oriented melt”が形成される。高分子鎖の絡み合い、吸着、cilia などはエントロピー緩和を抑制するので、分子量増大などによりトポロジー的效果

図12 Schematic illustrations of mechanism of the oriented melt near the interface of a crystal under shear flow. When the macro $\dot{\gamma}$ increase significantly, the effect of the elongation will overcome that of the entropic relaxation, that results in the formation of the steady “oriented melt”. (a) Change from random coil to “tear shape”. (b) Change of conformation of molecular chains. As a lot of entanglements, adsorbed segments and some “cilia” exist near the interface and they results in “topological restriction” to the entropic relaxation, they should significantly suppress the entropic relaxation and the oriented melt is easily formed.

表 1 Possible relationship between melt structure and crystallization

External field		Dominant mechanism	Melt structure		Crystallization			
Isotropic	Quiescent *		Oriented melt *	Uniform	I, V	Morphology		
					Spherulite, Axialite etc.	Core		
Anisotropic		Chain elongation *	Oriented melt *	Uniform			Large V_{crit}^{*} (acceleration)	Spiralite *
Low ($\dot{\gamma}$ or $\dot{\epsilon} < 10s^{-1}$)	High ($\dot{\gamma}$ or $\dot{\epsilon} > 10s^{-1}$)				Uniform* macro $\dot{\gamma}$ within bulky melt	Non- uniform macro $\dot{\gamma}$ micro $\dot{\gamma}$ around interface of solid		
Quiescent *		Entropy* relaxation	Isotropic melt *	Small V_{iso}^{*} l_{iso}	Spherulite, Axialite etc.	Core		

* This work

が増大すると oriented melt が出来やすくなると期待される。よって oriented melt が形成されるのは、界面で $\dot{\gamma}$ (Z) が著しく大きくなり、分子鎖の伸長がエントロピー緩和に打ち勝つためである。

4.3 融液構造と結晶化の普遍的な関係

我々は上記の流動場結晶化メカニズムを普遍化して、伸長流動、せん断流動、静置場の3つの外場において予測される結晶化の様子を表1にまとめた。この表は科学的にも成形加工にとっても重要である。

高伸長流動場の場合、分子鎖は引き伸ばされて均一な oriented melt が形成される。この結果、 I と V は加速されて、列状核、shish、kebab、トランスクリスタルなどの配向結晶体が発生する。

高せん断場の場合にも、分子鎖は引き伸ばされて均一な oriented melt が形成されて、 I と V は加速されて、列状核、shish、kebab、トランスクリスタルなどの配向結晶体が発生する。

低せん断場の場合は、エントロピー緩和により分子鎖は緩和され、球晶が生成する。ここで重要なことは、球晶や不純物などの固液界面近傍ではせん断速度が著しく大きくなり、oriented melt が形成されて I と V は加速されることである。

静置場において、isotropic melt 内で球晶が生成することはよく知られている。

成形加工では、上記の流動場結晶化が複合している。例えば射出成形においては、金型の壁付近ではせん断速度が大きくなるために、列状核、shish、kebab、トランスクリスタルのスキン層が形成され、中心部ではせん断速度が小さいために、球晶のコア層が形成される。

5. 結 論

1. せん断流動場結晶化メカニズムを解明するうえで最も重要な、せん断速度勾配面内での融液結晶化を顕微鏡的に直接観察できる装置を開発した。
2. 低せん断流動場の融液結晶化において、自由表面近傍で「渦巻き結晶(spiralite)」という新しい形態を発見した。渦巻き結晶は回転しており、成長方向が流れに垂直(Z軸)方向の場合には成長速度 V (Z) が最大になり、平行(X軸)方向の場合には V (X) が最小になった。
3. V (Z) $\gg$ V (X) という事実から、Z軸方向の界面上で生成する2次核の臨界核形成自由エネルギー $\Delta G^* \propto \sigma\sigma_e$ がX軸方向の界面での ΔG^* よりも小さいことがわかった。ただし σ と σ_e はそれぞれ側面の自由エネルギーと端面の自由エネルギーである。このことからZ軸方向の界面で oriented melt が、X軸方向の界面で isotropic melt が形成されていることが実験的に初め

て証明できた。

4. 低せん断流動場においても、oriented melt がZ軸方向の界面で形成されるのは、界面でせん断速度 $\dot{\gamma}$ (Z) が著しく大きくなり、分子鎖が伸長されるためであることを理論的に示した。
5. 上記の結論を普遍化して、低ひずみ速度の場合には界面で oriented melt が発生し、高ひずみの場合には均一な oriented melt が発生するために、 I 、 V が加速することを提唱した。後者の場合には配向結晶体が生成するであろう。

この解説の主要内容は、Macromolecules に掲載されたものである¹²⁾。

謝辞 この研究協力してくださった広島大学の戸田昭彦助教授、山形大学の谷口貴志講師、杉本昌隆助手、高橋辰宏助手、せん断流動場直接観察装置を作製してくださった情野康男氏、渦巻き結晶の断面をスライスしてくださったサンアロマー(株)の山田浩司氏、レーザー顕微鏡を貸してくださった(株)キーエンスの富永直樹氏に感謝致します。

参考文献

- 1) プラスチック成形加工学会編、プラスチック成形加工学Ⅰ「流す・形にする・固める」(1996年)。
- 2) 田中文彦、高分子の物理学、裳華房(1994年)。
- 3) A. K. Fritzsche and F. P. Price, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 401 (1974)。
- 4) O. Ishizuka and K. Koyama, *Polymer*, **18**, 913 (1977)。
- 5) M. D. Wolkowicz, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **63**, 365 (1978)。
- 6) B. Monasse, *J. Mater. Sci.*, **30**, 5002 (1995)。
- 7) S. Yamazaki, K. Watanabe, K. Okada, K. Yamada, K. Tagashira, A. Toda and M. Hikosaka, *Polymer Part 1*, **46**, 1675 (2005)。
- 8) S. Yamazaki, K. Watanabe, K. Okada, K. Yamada, K. Tagashira, A. Toda and M. Hikosaka, *Polymer Part 2*, **46**, 1685 (2005)。
- 9) M. Fujiyama, *Kobunshi Ronbunshu*, **32**, 411 (1975)。
- 10) A. J. Pennings and A. M. Kiel, *Kolloid-Z.*, **205**, 160 (1965)。
- 11) K. Watanabe, W. Nagatake, T. Takahashi, Y. Masubuchi, J. Takimoto and K. Koyama, *Polym. Test.*, **22**, 101 (2003)。
- 12) K. Watanabe, K. Okada, A. Toda, S. Yamazaki, T. Taniguchi, K. Koyama, K. Yamada and M. Hikosaka, *Macromolecules*, **39**(4), 1515 (2006)。