計測技術—核剤の結晶化への効果—

渡 邊 香 織*

1. はじめに

核生成を促進させる核剤についての「計測技術」に関して紹介する。核剤は、結晶性高分子材料からできているプラスチック製品の1) 機械的強度を高める、2) 透明性を上げる、3) 核生成速度を加速して、成形加工にかかる時間を著しく短縮することなどに利用されるため、成形加工にとって大変重要である。

核剤は、非融解型と融解型に大別される。非融解型の核剤が核生成を加速するのは epitaxy (表面間の引力) によると考えられている。筆者は融解型核剤も epitaxy と考えている。しかし、epitaxy による結晶核生成メカニズムと結晶化への効果の実体は明らかでない。また、核剤の流動場結晶化における固有な効果の有無については見解が対立しており、重要であるが未解決問題である。それらを解明するためには適切な計測技術の適用が必要である。

ここでは、適切な計測技術を用いることによって、非融解型核剤の epitaxy による結晶核生成メカニズムや、結晶化への効果および流動場結晶化における核剤の固有な効果などを明らかにした論文を簡単に紹介する。興味ある方は、是非文献を直接ご覧いただきたい。

2. 静置場結晶化における核剤の効果の計測

アイソタクチックポリプロピレン (iPP) などの汎用プラスチックの核剤としてよく使われているのは、sodium 2,2'-methylene-bis-(4,6-di-tert-butylphenylene) phosphate (ADEKA 製、商品名 NA-11), Sodium benzoate (SB) (ADEKA 製、商品名 MLNA.08) などである。

2種類の結晶間の epitaxy を適切に計測する方法は、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM), 偏光顕微鏡, 走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) などの顕微鏡法および電子線回折 (Electron Diffraction, ED) などの散乱法である。

Lotz らは iPP の α 晶と核剤の一種である結晶性高分子である Poly (vinylcyclohexane) (PVCH) の Form I (正方晶) の間の epitaxy を TEM や ED で明らかにした^{1),2)}。Lotz らは、PVCH 単結晶の上に iPP の α 晶を成長させるために、PVCH 単結晶に iPP を蒸着させた。従来から行

図1 (a) iPP/PVCHの結晶間の epitaxial 関係を示す電子線回折パターン。PVCHの単結晶の反射はシャープであり、iPPの α 晶結晶の反射はアークをひいている¹⁾。(b) PVCH単結晶上に派生成長したiPPの α 晶結晶のTEM写真。明るい部分から(a)の回折パターンを得た¹⁾。

図2 epitaxialに整合しているiPP α 晶とPVCHの分子鎖の立体的配置の模式図¹⁾。中空四角は単位胞を表す。

われてきた iPP 溶液を滴下して蒸発乾燥させるという最も簡単な方法は、PVCH が iPP の溶媒に溶けてしまうためにできなかったためである。この方法で試料を作成したことによって iPP と PVCH の結晶構造を TEM や ED で観察できるようにし、iPP の a^* 軸と PVCH の a 軸が 17° ずれていること、iPP の b 軸と PVCH の b 軸も 17° ずれていることを示した (図1)。故に iPP の (110) 面、または $(\bar{1}10)$ 面と PVCH の (100) 面が整合していると結論した (図2)。さらに分子鎖のらせん構造に伴う立体的な配置 (凸凹) もぴったり合っていることを示し (図2)、そのために

* Watanabe, Kaori
(独) 科学技術振興機構 JST イノベーションプラザ広島
東広島市鏡山 3-10-23 (〒739-0046)
2007.4.20 受理

図3 PEの核生成速度 I と核剤の濃度 C_{NA} の関係³⁾. τ_i は誘導時間

図4 ナノからマクロまでのサイズ分布が均一な核剤を生成するための spray dry 法⁴⁾

epitaxy がより強くなっていることを明らかにした。

しかし、epitaxy による核生成の加速メカニズムを適切な計測法を用いて速度論的に明らかにした研究はこれまでになかった。最近、岡田・漆原・彦坂らは核生成における核剤の役割を光学顕微鏡による直接観察により明らかにした^{3), 4)}。彼らは核剤の epitaxy が核生成を制御するならば、核生成速度 I は核剤の総表面積に比例すると考え、 I を核剤の濃度 C_{NA} と核剤の一辺の大きさ a_{NA} の関数として

$$I \propto C_{NA}/a_{NA} \quad (1)$$

を定式化した。彼らは I と C_{NA} をかえて光学顕微鏡により観察して(1)式を実験的に得たことにより、epitaxy が核剤の核生成加速メカニズムを支配していることを検証した(図3)。この結果から核剤をナノ化(以下ナノ核剤という)することにより「高性能核剤」が開発できることが明らかに

図5 spray dry 法によって得られた、ナノからマクロまでのサイズ(a_{NA}) が均一な核剤の典型例⁴⁾。(a) ナノ核剤の SEM 写真、(b) ナノ核剤の偏光顕微鏡写真、(c) ナノ核剤のサイズ分布 $f(a_{NA})$. $\bar{a}_{NA}$ は a_{NA} の数平均、(d) マクロ核剤の $f(a_{NA})$

なった。高性能核剤開発は高分子産業上とても重要である。

均一なサイズのナノ核剤の調整法とその有効な計測法は従来研究されていなかった。漆原らは核剤をナノ核剤にしてサイズ分布を均一にするために、spray dry 法を用いた(図4)⁴⁾。ナノ核剤のサイズ分布の測定計測には SEM(図5)と広角 X 線散乱 (Wide angle x-ray scattering, WAXS) が最適であった。WAXS による解析は、反射の半値巾からサイズを求める Scherrer の方法を用いた。この結果、ナノからマクロまでサイズが均一な核剤が調整できたことが明らかになった。

核剤が高分子のナノメートルサイズのナノ核生成を加速しているという直接的証拠は放射光という最新の計測法により岡田・彦坂らによって初めて示された^{5), 6)}。放射光は、兵庫県播磨の SPring-8 の BL 40 B 2 (図6(b)(c))、茨城県つくば市の Photon Factory の BL 10 C を用いた。特に SPring-8 は 8 GeV (80 億電子ボルト) の加速電子を用いる世界最大規模のシンクロトン放射光施設である。従来はナノ核の数密度は小さすぎるために、核生成の直接観察が検出不能であり、核生成の真のメカニズムは未解明だった。岡田・彦坂らはポリエチレン (PE) に NA-11 を添加し、酸化分解を防ぐために真空にしたキャピラリーにつめ(図6(a))、小角 X 線散乱 (Small angle X-ray scattering, SAXS) で直接観察した。SAXS 強度が C_{NA} 増大に比例して増大したことから、核剤がナノ核生成を加速していることを検証できた。核のサイズ分布 $f(N, t)$ の時間発展を初めて求めることができた(図7(a))⁶⁾。 $f(N, t)$ の時間発展は Guinier plot 法を拡張・改良して、X 線小角散乱強度から得た。ナノ核のほんの一部だけが生き残り、巨視的結晶 (マクロ結晶) へと成長できる(図7(b))という、ナノ核生成の実体が初めて明らかになった。彼らの研究に

図6 (a) 酸化防止のために真空にしたキャピラリーにつめた試料^{5), 6), 12)}. (b) 試料加熱装置. (c) SPring-8のBL 40 B 2に取り付けた試料加熱装置とSAXSカメラシステム^{5), 6), 12)}

より、1930年代から提唱されてきた古典的核生成理論 (Classical Nucleation Theory, CNT)^{7), 8)}は見直され始めている。

3. 流動場結晶化における核剤の効果の計測

流動場結晶化における核剤の効果については、静置場の場合と同じで、流動による固有な効果はないという意見と流動場固有の効果があるという意見で対立している。何れが正しいかは成形加工の基礎として重要な問題である。核剤およびガラスファイバー、タルク、ゴムなどの「異物」を添加した結晶性高分子材料を射出成形した場合、これらの異物表面にトランスクリスタルが形成されることがよく知られている。トランスクリスタル生成は核剤が流動場結晶化において固有な効果を発現させている典型例であると思われる。しかし、トランスクリスタル生成の詳しい実体とその生成メカニズムは明らかでない。

Wang らはガラスファイバーを添加した iPP の射出成形後のモルフォロジーを SEM で観察することにより、トランスクリスタル生成の実体を詳しく調べた⁹⁾。彼らが用いた射出成形機の基本構造を図8に示す。スクリュによってガラスファイバー入りの iPP が注入され、2つのピストンを上下することによって、試料が金型に流れるようになっている。せん断が強くかかっているスキン層では、ガラスファイバーが配向して、その表面にトランスクリスタルが多く形成され、せん断力があまり作用しないコア層では、トランスクリスタルが出来ないことを示した(図9)。SEM は広く普及した装置であり、核剤の効果を明らかにする形態観察に有効である。

図7 (a) PE のナノ核のサイズ分布 $f(N, t)$ の時間 t 発展⁶⁾。N は CH_2 の数で数えた核のサイズ。右縦軸は N_3 の $f(N, t)$ を示す。N が小さいときは、 $f(N, t)$ は時間とともに急速に増大して飽和した。(b) $t = 7$ 分、35 分、100 分におけるナノ核生成の様子の模式図⁶⁾

図8 Wang らが用いた iPP/ガラスファイバー用射出成形機の基本構造⁹⁾

Zhu らは、SB を添加した iPP の射出成形後の結晶化を WAXS と SAXS を用いて観察することにより、流動場における核剤の効果を検討した¹⁰⁾。X 線は筑波の Australian National Beamline Facility で行った。SB が多いほど、分子鎖の配向とラメラの配向がしやすくなり、分子鎖は流動方向に沿って強く配向していることを示した。彼らはこの結果が核剤の epitaxy によると解釈した。さらに shish は分子鎖と SB 分子鎖が連なって形成されていることを示唆

図9 iPP/ガラスファイバーを射出成形した後のSEM写真⁹⁾. (a)～(c)は流動方向の断面図. (d)は流動方向に対して垂直方向に沿った断面図. Wangらは(a) スキン層, (b)と(d)はスキン層とコア層の間, (c) コア層に相当すると考えた. (a)と(b)では, iPP/ガラスファイバー界面にトランスクリスタルが観察された.

した.

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($\dot{\gamma}$) 勾配面内での結晶化の直接観察は従来の計測法では不可能であった. なぜならば従来の計測法では, $\dot{\gamma}$ 勾配面に平行な方向から顕微鏡観察をしていたからである. 最近我々は, 二重円筒型装置「せん断流動場直接観察装置 (Shear Flow Observation apparatus (SFO))」を新たに製作して, $\dot{\gamma}$ 勾配面に垂直な方向から顕微鏡観察ができる新計測法を開発した¹¹⁾. この装置については, 昨年紹介したので省略する. そして, 低せん断流動場の融液結晶化において, “渦巻き結晶 (spiralite)”と名づけた新しい結晶形態を発見し, 渦巻き結晶のモルフォロジーと成長挙動を明らかにすることにより, oriented melt (配向融液) 形成の検証に成功し, 流動場結晶化メカニズムを解明した¹¹⁾. 流動場では界面 (核剤, 異物, 球晶などの界面でもよい) 近傍でせん断速度が大きくなり, 分子鎖が伸長されて oriented melt が形成され, 成長速度が加速していることがはじめて検証できた. よって, 流動場では, ガラスファイバー, 核剤, タルク, ゴムなどの界面近傍ではせん断速度が速くなり, oriented melt が形成され, 表面自由エネルギー σ が小さくなり, 臨界核生成自

由エネルギー ΔG^* が小さくなるために核が発生しやすくなることが明らかになった.

流動場でガラスファイバーの表面にトランスクリスタルが形成されやすいこと, また, SBが多いほど分子の配向とラメラの配向がしやすくなるのは, 我々が示した, 核剤等の界面でせん断速度が速くなり, oriented melt が形成されているためと考えられる.

4. おわりに

最適な計測技術の適用によって従来未解明であった核剤の結晶化への効果とメカニズムが明らかになりつつあり, 材料のナノ構造制御の展望が開けたと考えられる. しかし, 流動場結晶化については速度論的解明がようやく本格的に始まった段階である.

参考文献

- 1) Alcazar, D., Ruan J., Thierry, A. and Lotz, B. : *Macromolecules*, **39**, 2832 (2006)
- 2) Alcazar, D., Ruan J., Thierry, A., Kawaguchi, A. and Lotz, B. : *Macromolecules*, **39**, 1008 (2006)
- 3) Okada, K., Watanabe, K., Urushihara, T., Toda, A. and Hikosaka, M. : *Polymer*, **48**, 401 (2007)
- 4) Urushihara, T., Okada, K., Watanabe, K., Toda, A., Tobita, E., Kawamoto, N. and Hikosaka, M. : *Polymer Journal*, **39**(1), 55 (2007)
- 5) 岡田聖香, 渡邊香織, 彦坂正道 : 応用物理学会誌, **75** (4), 461 (2006)
- 6) Okada, K., Watanabe, K., Wataoka, I., Toda, A., Sasaki, S., Inoue, K. and Hikosaka, M. : *Polymer*, **48**, 382 (2007)
- 7) Becker, VR. and Döring, W. : *Ann. Phys.*, **24**, 719 (1935)
- 8) Turnbull, D. and Fisher, J. C. : *J. Chem. Phys.*, **17**, 71 (1949)
- 9) Wang, K., Guo, M., Zhao, D., Zhang, Q., Du, R., Fu, Q., Dong, X. and Han, C. C. : *Polymer*, **47**, 8374 (2006)
- 10) Zhu, P., Tung, J., Phillips, A. and Edward, G. : *Macromolecules*, **39**, 1821 (2006)
- 11) Watanabe, K., Okada, K., Toda, A., Yamazaki, S., Taniguchi, T., Koyama, K., Yamada, K. and Hikosaka, M. : *Macromolecules*, **39**(4), 1515 (2006)
- 12) 岡田聖香 : 広島大学博士論文 (2006)