計測技術

—“流動場直接観察”による高分子の流動場結晶化メカニズム—

渡 邊 香 織^{*1}・小 山 清 人^{*2}・彦 坂 正 道^{*3}

1. はじめに

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、高分子鎖は引き伸ばされて配向融液（oriented melt）が形成されると考えられる。一方、外場のない「静置場」の場合、高分子鎖はランダムコイルになり、等方融液（isotropic melt）が形成される¹⁾。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「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が前者は実験的に検証されていない²⁾。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。よって成形加工にとって高分子の流動場直接観察による流動場結晶化の研究は重要であり、1960年代後半から盛んに行われてきた。流動場結晶化の顕微鏡等による直接観察を行うために、様々な計測機器が工夫されてきた。例えば平行平板型、回転板型、押し出し型、fiber-pull out 型、二重円筒型装置などである。この中で著者の興味をひいたものを歴史的に総括するために、少し古い文献も含めて簡単に紹介する。興味ある方はぜひ文献を直接ご覧いただきたい。

2. 高ひずみ速度

この分野の最も有名なパイオニアワークは、Penningsらの shish-kebab 構造の発見である³⁾。Penningsらは、せん断流動下の溶液結晶化において、流動場特有な長いひも状の配向結晶体 shish-kebab 構造を初めて発見した。shish-kebab 構造とは図1に示すとおり、伸長により伸びきつ

た分子鎖からなる結晶（shish）の周りに高分子鎖が折りたたんだラメラ結晶（kebab）がエビタキシーにより付着成長したものであると考えられている。特に shish は高弾性率、高強度を示すと考えられているために、多くの研究者が shish-kebab 構造の研究を行ってきたが、未だにその形成メカニズムは解明されていない⁴⁾。

高速溶融紡糸においては、小山⁵⁾、伊藤⁶⁾ら多くの研究者が、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。

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 は concentric cylinder 装置を用いた dilatometry 的観察からポリエチレンオキサイド（PEO）の全結晶化速度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⁷⁾。

Alfonso ら^{8),9)}や、Monasse¹⁰⁾らは、ガラス円筒に融液試料を入れて筒中心にあるガラスファイバーを引き抜くことによって、試料にせん断を与える、fiber-pull out 型装置を用いてモルフォロジー、核生成速度、成長速度を観察した（図2a）。この装置は、ガラスファイバー付近で応力が集中するために、せん断速度が著しく大きくなるという特徴がある。Alfonso は、ガラスファイバーの周りに形成される“トランスクリスタル”的な形態「cylindrical morphology」を観察した（図2b）^{8),9)}。彼らは、ガラスファイバー付近で oriented melt ができて、上記のモルフォロジーが形成されたというスペキレーションを示した。

3. 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、以下に示すように多くの研究者が顕微鏡観察から球晶の核生成速度（ I ）や成長速度（ V ）が静置場に比べて加速されることや、shish-kebab 構造が形成されることを示している。 I 、 V はそれぞれ

$$I = \frac{dv}{dt} \quad (1)$$

$$V = \frac{dD}{2dt} \quad (2)$$

である。ただし、 v は球晶の数密度、 D は球晶の直径、 t

^{*1} Watanabe, Kaori
広島大学大学院工学連携センター
東広島市鏡山 1-7-1 (〒739-8521)

^{*2} Koyama, Kiyohito
山形大学工学部機能高分子工学科
米沢市城南 4-3-16 (〒992-8510)

^{*3} Hikosaka, Masamichi
広島大学大学院総合科学研究科
東広島市鏡山 1-7-1 (〒739-8521)
2006.5.2 受理

図1 shish-kebab³⁾. (a) shish-kebab の電子顕微鏡写真. (b) PE 希薄溶液を回転粘度計の中で結晶化させたもの

図2 (a) Fiber-pull out 型装置¹⁰⁾ (b) ガラスファイバーの周りに生成しているトランスクリスタル的な形態「cylindrical morphology」の偏光顕微鏡写真 (PB-1)⁹⁾

図3 PEO の row-nucleated structure の偏光顕微鏡写真 (矢印は流動方向を示す)¹⁴⁾

は結晶化時間を示す。

Bassett らはレオメーターを用いて、低せん断流動場 ($\dot{\gamma} = 7.5 \text{ s}^{-1}$, 30 s^{-1}) でポリエチレン (PE) を結晶化させた。そして結晶化後の PE を取り出して、shish-kebab 構造の電子顕微鏡観察を行った¹¹⁾。

shish-kebab 構造形成については、近年金谷らが盛んに研究しており、X 線の観察から分子鎖の絡み合いが shish 形成に関係していることを示した¹²⁾。

Wolcovicz は、回転板型装置を用いてポリブテン-1 (PB-1) の球晶の I , V を顕微鏡により観察し、 I は V よりも著しく加速されることを明らかにした¹³⁾。彼は「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、仮定の妥当性は検証されていない。

Ulrich らは、回転板型装置を用いて PEO のモルフォロジーを顕微鏡観察し、せん断流動方向に沿って、列状核(並んだ球晶, row-nucleated structure) (図 3) が形成される

図4 せん断流動下で生成中のまばらな shish の偏光顕微鏡写真。スケールバーは 50 μm 。iPP, $\dot{\gamma}=0.5 \text{ s}^{-1}$, 結晶化温度 $T_c=140^\circ\text{C}$ ¹⁶⁾

図5 iPP の shish と球晶の $\log I$ vs ΔT^{-2} . ΔT は過冷度を示す¹⁶⁾. shish の直線の傾きが球晶の場合よりも著しく小さいという事実は, oriented melt 発生を示唆している

図6 新たに開発された二重円筒型装置 (Shear Flow Observation Apparatus (SFO)) と発見された渦巻き結晶 (spiralite) の偏光顕微鏡写真と渦巻き結晶の成長メカニズム¹⁹⁾. 渦巻き結晶はせん断によって回転している. 渦巻き結晶上に固定したある点における成長速度 V は, Z 軸方向を向いたときに最大になり ($V(Z)=V(\text{max})$), X 軸方向を向いたときに最小になった ($V(X)=V(\text{min})$)

ことを示した¹⁴⁾.

Monasse は, 平行平板型装置を用いて, PE のモルフォロジー, I , V を顕微鏡観察し, I , V がどちらも著しく加速されることを明らかにした¹⁵⁾. 彼らは, 「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.

山崎らは, 回転板型装置を用いて, アイソタクチックポリプロピレン (iPP) や PE のモルフォロジー, I , V を顕微鏡により観察した^{16), 17)}. 山崎らは, 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 “shish” (図4) の速度論的研究を初めて行った. shish の I や V が異物や shish

の界面近傍で著しく加速され (図5), 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. $\log I$ vs ΔT^{-2} の傾きが, shish の場合に球晶よりも著しく小さいという事実から, 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して oriented melt が形成されるためであるという「仮説」を提唱し, この仮説の実験的検証が重要な課題であることを示した.

従来の装置では, 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結晶化の直接観察が不可能であった. 最近我々は, この条件を満たす二重円筒型装置「せん断流動場直接観察装置 (Shear

図7 渦巻き結晶の V vs t . 上軸は結晶上に固定したある点と X 軸の間の回転角度を示す. PB-1, $\dot{\gamma}=0.1 \text{ s}^{-1}$, $T_c=102^\circ\text{C}$ ¹⁹⁾. V の脈動から, Z 軸近くの結晶界面で oriented melt が発生していることが証明できた

Flow Observation Apparatus (SFO))」を新たに開発した¹⁸⁾. 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)” (図6) と名づけた新しい結晶形態を発見した. 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, 従来はスペキュレーションにとどまっていた「oriented melt 形成」の実験的検証に成功し, 流動場結晶化メカニズムを解明した¹⁹⁾. 渦巻き結晶はせん断によって回転している. 渦巻き結晶上に固定したある点における成長速度 V は, 図7に示すように, Z 軸方向を向いたときに最大になり ($V(Z)=V(\text{max})$), X 軸方向を向いたときに最小になった ($V(X)=V(\text{min})$). 図7の ϕ は, 上記のある点の動径と X 軸の間の回転角度である. よって渦巻き結晶の V は回転と同期して脈動しながら成長していた. $V(Z) \gg V(X)$ という事実から, 2次核の臨界核形成自由エネルギー ΔG^* が Z 軸方向の界面で最小となり, X 軸方向の界面で最大になるということがわかった. Z 軸付近で ΔG^* が小さいのは, 表面自由エネルギー σ が小さいことを意味している. 結晶構造は回転によって変化しないので, σ が小さいのは oriented melt が形成されていることを明確に示している. 故に Z 軸界面で oriented melt が形成されていることがはじめて検証できた.

4. 終わりに

流動場結晶化において, oriented melt が発生して特有な形態が発生したり, 核生成・成長が加速されるメカニズ

ムを顕微鏡的 direct observation や X 線の観察によって, 速度論的に解明できる展望が開けてきた.

参考文献

- 1) 田中文彦: 高分子の物理学 (1995), 裳華房
- 2) プラスチック成形加工学 I 「流す・形にする・固める」, P.115, (プラスチック成形加工学会編) (1996), シグマ出版
- 3) Pennings, A.J. and Kiel, A.M.: *Kolloid-Z.*, **205**, 160 (1965)
- 4) Keller, A., and Kolnaar, J.W.H.: In Meijer HEH. *Processing of Polymers*, New York, VCH, 189 (1997)
- 5) Ishizuka, O. and Koyama, K.: *Polymer*, **18**, 913 (1977)
- 6) 伊藤浩志: プラスチック成形加工学会誌総説, **17**, 437 (2005)
- 7) Fritzsche, A.K. and Price, F.P.: *Polym. Eng. Sci.*, **14** (6), 401 (1974)
- 8) Alfonso, G.C. and Scardigli, P.: *Macromol. Symp.*, **118**, 323 (1997)
- 9) Alfonso, G.C. and Azzurri, F.: Flow induced crystallization of polymers Impact to processing and manufacture properties, 27 (2001)
- 10) Jay, F., Haudin, J. M. and Monasse, B.: *J. Mater. Sci.*, **34**, 2089 (1999)
- 11) Hosier, I.L., Bassett, D.C. and Moneva, I.T.: *Polymer*, **36** (22), 4197 (1995)
- 12) 金谷利治: プラスチック成形加工学会誌総説, **17**, 479 (2005)
- 13) Wolkowicz, M.D.: *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **63**, 365 (1978)
- 14) Ulrich, R.D. and Price, F.P.: *J. App. Polym. Sci.*, **20**, 1077 (1976)
- 15) Monasse, B.: *J. Mater. Sci.*, **30**, 5002 (1995)
- 16) Yamazaki, S., Watanabe, K., Okada, K., Yamada, K., Tagashira, K., Toda, A. and Hikosaka, M.: *Polymer*, **46**, 1675 (2005)
- 17) Yamazaki, S., Watanabe, K., Okada, K., Yamada, K., Tagashira, K., Toda, A. and Hikosaka, M.: *Polymer*, **46**, 1685 (2005)
- 18) Watanabe, K., Nagatake, W., Takahashi, T., Masubuchi, Y., Takimoto, T. and Koyama, K.: *Polym. Test.*, **22**, 101 (2003)
- 19) Watanabe, K., Okada, K., Toda, A., Yamazaki, S., Taniguchi, T., Koyama, K., Yamada, K. and Hikosaka, M.: *Macromolecules*, **39** (4), 1515 (2006)