

高分子のせん断流動中結晶成長観察

趙 雲峰, 松葉 豪

山形大学 大学院理工学研究科

Observation of Polymer Crystallization during Shear Flow

Yunfeng ZHAO, Go MATSUBA

Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University

Abstract

結晶性高分子のせん断流動中の配向構造形成を、高速度カメラを備えた偏光顕微鏡観察と小角・広角X線散乱測定で追跡した。せん断印加中のマイクロスケールの配向構造の成長・緩和プロセスを評価し、せん断方向に配向した結晶ラメラ構造の存在を示した。さらに、せん断流動中では結晶化度の増大が観測されたが、せん断停止後は結晶化度はわずかに減少した。配向した分子鎖の緩和によるエントロピーの効果によるものと考察した。

1. はじめに

高分子は、金属やセラミックスと並んで三大材料と呼ばれており、我々の生活に欠かすことができない材料である。高分子材料の用途は自動車のバンパーを代表とする様々な部材や衣服、食品用容器、パイプなど多岐にわたっている。広く用いられている高分子材料であるが、大別すると結晶化することのできる「結晶性高分子」と結晶化しない「非晶性高分子」がある。結晶性高分子として、ポリエチレン、ポリプロピレン、PET ボトル容器として知られているポリエチレンテレフタレートがある。一方、非晶性高分子としてはポリスチレン、ABS 樹脂、アクリル、CD や DVD などに利用されている透明なポリカーボネートなどがある。実際の製品として用いられる高分子はおおよそ6割が結晶性高分子（2013年、日本プラスチック工業連盟）である。それは、高分子の結晶の存在が、金属やセラミックスに比べてずっと軽量な高分子材料に強度や剛性を与え、「軽くて」「丈夫」な材料が作製できるからである。産業の観点から見た場合、材料を軽くすることは、省資源、省エネルギー、さらには省コストにつながる。また現在の燃料・資源価格の高騰という状況や震災以降のさらなる省エネルギーが叫ばれている状況では、材料の軽量化は重要な課題であると言える。

実際の高分子の利用においては、ブロー成形や押出成形、圧縮成形などの手法を用いている。すなわち、熔融させた高分子を冷却させて応力をかけながら固化させることで、自由自在な形状に成形加工し、実際の製品としている。その時、高分子には急激な温度変化とせん断などの応力（外場）がかかっており、その最中に高分子の結晶は成長すると考えられる。そのため、成形加工中の結晶性高分子の制御方法の確立は非常に大きなテーマである。我々のグルー

プでは、高分子の冷却中、外場中での結晶成長プロセスの解明を研究テーマの一つとしており、外場中での高分子の結晶化において観測される繊維構造の一つである「シシケバブ構造」に着目している。シシケバブ構造は高分子の延伸鎖からなる「シシ構造」と、そのシシ構造の周りに存在する「ケバブ構造」からなり [1]、高強度・高弾性率材料の開発には欠かすことができない。そこで、シシケバブ構造形成を放射光X線や中性子線、顕微鏡などを用いて明らかにしている。当該記事については2007年のPF Newsの最近の研究からに詳述した [2]。そこでは、射出後の金型内部の構造形成に近いモデルでの結晶化プロセスについて議論するため、せん断印加後の結晶成長プロセスを小角X線散乱測定から評価した。その結果、高分子量成分がせん断流動結晶化プロセスの中で大きな役割を果たしており、せん断流動によって伸びた鎖が配向構造（シシケバブ構造）形成プロセスを誘発させ、さらには高分子の結晶核生成を促進させることを示した。

だが、実際に成形加工や高分子の構造制御により大きな役割を果たしているのは、せん断印加中の構造形成である。せん断印加中の高分子鎖の構造変化については、科学的な側面だけではなく、産業応用の面からも研究開発の要請は非常に高い。そこで、本稿では、最近の本分野の進歩として、我々のグループで開発に成功した高速度カメラを備える顕微鏡と放射光実験施設（PF）における小角・広角同時X線散乱測定（SAXS, WAXS）を利用したマイクロスケールからナノスケールに至る、広い空間スケールでのせん断印加中の構造形成について詳述する。

2. 実験

試料として、プライムポリマー社から提供された市販品グレードのアイソタクチックポリプロピレン (iPP) を用いた。数平均分子量は 7.2 万、重量平均分子量は 30 万である。融点は DSC 測定により、160°C と導出された。また、溶融高分子の緩和時間を決定するために、Small Amplitude Oscillatory Shear (極小せん断ひずみ) 測定を融点近傍の 148°C にて行い、この試料においては最大緩和時間 (レブテーション時間) が 86 秒であり、セグメントの緩和時間である Rouse 時間が 2 秒であることを示した。

せん断流動の強さやせん断印加温度はリンカム社製の CSS-450 装置を用いて制御した。高速度カメラを備えた偏光顕微鏡 (High Speed Polarized Optical Microscopy: HSPOM) 測定 [3] は、キーエンス社製の高速度顕微鏡 VW-5000 を改造した装置を用いた (Fig. 1)。HSPOM 装置



Figure 1 Photo of our new developed microscope, High Speed Polarized Optical Microscope (HSPOM).

を用いると、最大 1 秒あたり、24000 枚の画像を取得可能である。さらに、その場小角・広角同時 X 線散乱測定は、高エネルギー加速器研究機構の物質構造科学研究所内の放射光科学研究施設 (PF) のビームライン BL-6A を用いた。カメラ長は 2.2 m であり、入射 X 線の波長は 1.5 Å で、ビームのサイズは 0.2 mm 四方であった。ディテクタには、小角側では浜松ホトニクス社製の C7330 型 CCD カメラを、広角側ではフラット型の CCD カメラである浜松ホトニクス社製の C9728DK を用いてそれぞれ二次元散乱像を記録した。

せん断結晶化実験における温度およびせん断条件については以下の通りである。まず、試料の履歴を消去するために、iPP サンプルを 210°C にて 5 分間融解させた。融点以下の 148°C まで冷却させて、急冷による温度むら、試料むらを除去するために 3 分間静置した。なお、この温度・時間条件では、結晶成長は観測されない。その後、せん断速度 100 s^{-1} のせん断を 20 秒間印加した。HSPOM 測定、SAXS および WAXS 測定はせん断印加中、および直後の構造変化を評価した。

3. 結果と考察

3-1. HSPOM 観察

Fig. 2 にせん断印加中の HSPOM 像の時間発展を示す。まず、せん断印加後ごく初期 (8 秒以下) ではせん断を印加しているにもかかわらず、ほとんど構造が観測されていない。せん断印加後 9 秒後から、せん断方向に並んだ配向構造が出現し始める。出現した配向構造は、せん断時間の増大にともなって、徐々に増大した。一方、せん断印加終了後 (20 秒以降) については、2 つの異なったプロセスが観察される。まず、A に示す部分では、せん断によって成長した配向構造が融解するプロセスを観察することに成功

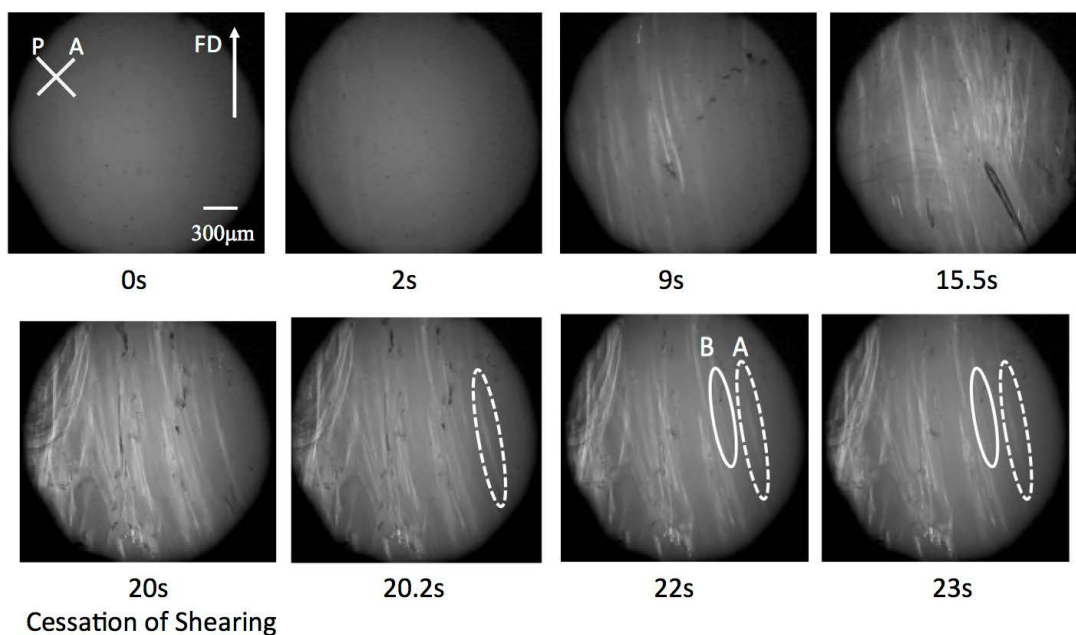


Figure 2 Time-resolved micrographs of iPP melts during shearing. The arrow indicates the flow direction.

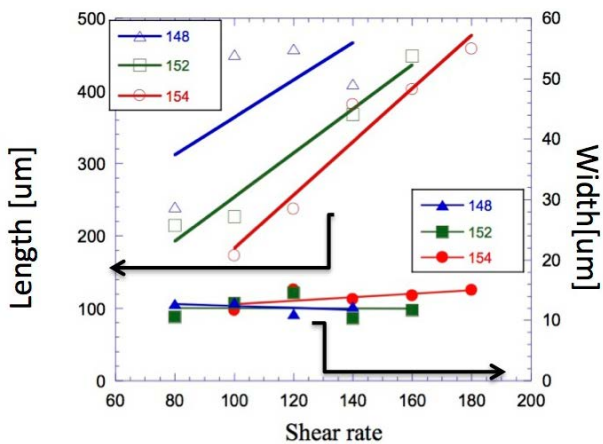


Figure 3 Shear rate and temperature dependence of micron-scaled oriented structure.

した。すなわち A については分子鎖のみが配向した配向メルト構造であり、結晶が存在しないため、せん断停止によって融解している。一方、B に示す部分では、逆にせん断中においては、配向構造は見られなかったがせん断印加停止後、しばらくして徐々に配向構造が成長していた。さらに詳細な評価のため、種々の温度およびせん断速度条件における、配向構造の長さとして導出した (Fig. 3)。配向構造の直径は、すべてのせん断条件で約 15 ミクロン程度であったのに対し、長さはせん断速度が高く、せん断温度が低いほど長くなる傾向があった。これは、結晶化が進みやすい過冷却度の大きい低温条件および高せん断速度の条件において、より長い配向構造ができやすくなるものと考えられる。このようにせん断中に配向構造が形成し、せん断印加停止後に成長もしくは融解プロセスが起こることが示された。そこで、この配向構造についてナノスケールの観点から精密に解析を行うため、小角・広角 X 線散乱測定を行った。

3-2. 小角 X 線散乱および広角 X 線散乱観察

Fig. 4 に SAXS プロファイルの時間発展を示す。せん断のごく初期は、高分子のメルト状態に起因する等方的な散乱のみが観測される。HSPOM 観察でも、構造が観測されておらず、単純に溶融した高分子がせん断によって流動しているプロセスであると考えられる。さらに、せん断を続けると顕微鏡観察で配向が観察されるのと同じタイミングでせん断に垂直方向にストリーク状の散乱が出現することがわかった。垂直方向の散乱は、ミクロンスケールの配向構造に起因していると考えられる。さらにせん断を続けると徐々にせん断に対して平行方向に散乱プロファイルが成長した。ここで観測される、せん断に平行方向のプロファイルは、せん断方向に並び積み重なった「結晶ラメラ構造」によるものである。すなわち、せん断によって、結晶ラメラ構造の成長が促進されて、配向構造が増しているものと考えられる。せん断停止後は、このプロファイルは消失することなくそのまません断方向に配向した「ラメラ構造」、いわゆる「ケバブ構造」による散乱が観測される。そこで、せん断印加中および印加終了直後の結晶構造について議論するために、Fig. 5 に示すとおり、広角 X 線散乱測定について解析を行った。その結果、顕微鏡で配向が観察され始めたあとの 12 秒後から、iPP の α 晶に由来する (110), (040), (130), (111/041) による反射が観察された。せん断を印加しない場合、結晶核は成長しない条件であることから、せん断中においても結晶成長促進効果が存在する。さらに、精密に解析を行うと、せん断印加中において、 α 晶だけではなく、非常に弱いながらも β 晶由来の (300) および γ 晶由来の (117) 反射も観測された。 β 晶および γ 晶は一軸および二軸延伸時に観測されることが知られている。せん断によって、高分子鎖が引き伸ばされて、そこから結晶成長が始まっているため、延伸でみられるような配向状態が存在していることが示唆される。さらに、系内の

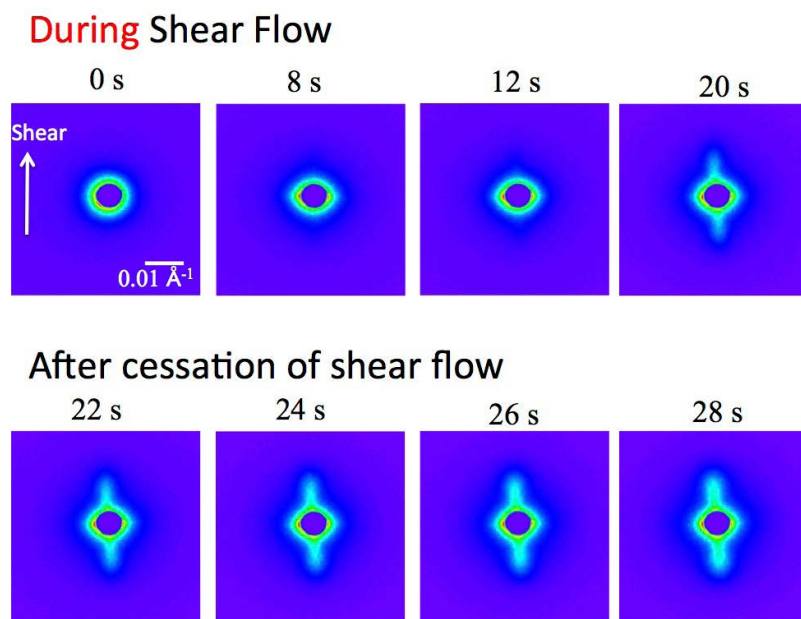


Figure 4 2D SAXS images before, during, and after shearing.

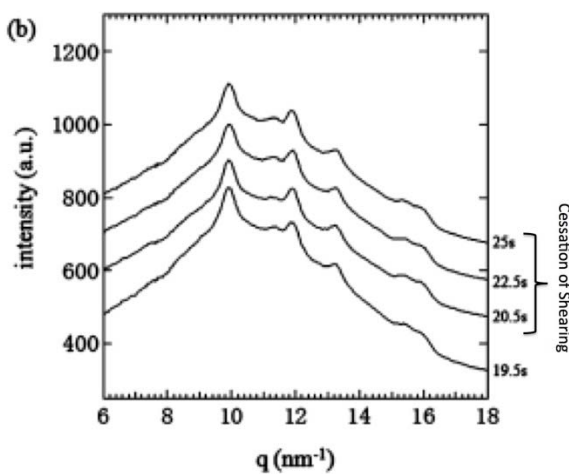
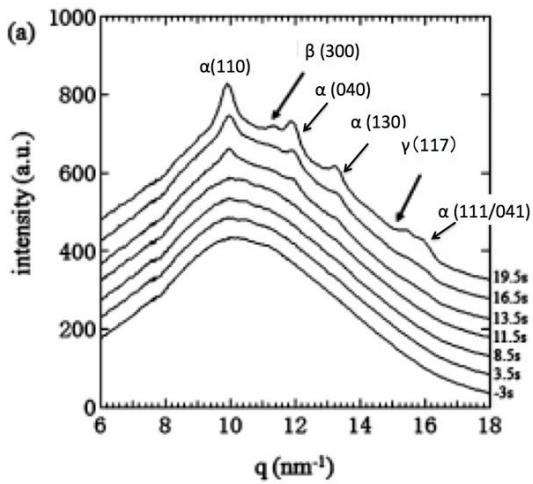


Figure 5 WAXS profiles during and after shearing.

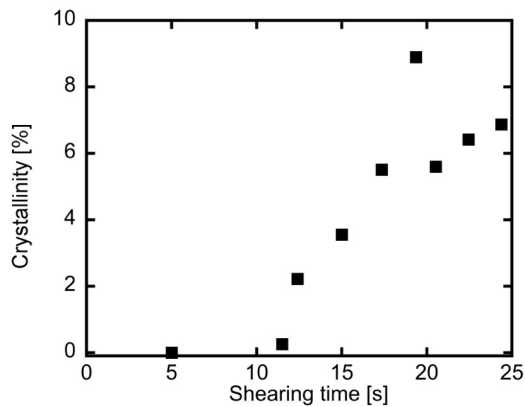


Figure 6 Time dependence of the area of crystal diffraction in WAXS.

結晶化度 X_c を、結晶部分の WAXS プロファイルの面積 I_c と全体の WAXS プロファイルの面積 I_{all} を用いて、

$$X_c = I_c / I_{all} \quad (1)$$

で、定義する。Fig. 6 に結晶化度の時間依存性を示す。10 秒後から徐々に増大し始め、20 秒間せん断印加させた時には、8.9% となった。すなわち、顕微鏡で観測される配向構造には結晶が含まれていることがわかった。しかし、

せん断停止後は、結晶化度が 5.6% と急激に減少し、その後再び増大していることがわかる。そこで、この現象について考察を行った。まず、ある温度 T における Gibbs 自由エネルギーの変化 ΔG とエンタルピーの変化 ΔH 、エントロピーの変化 ΔS を用いて以下のように定義される。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

また、高分子の結晶の厚みは過冷却度に依存している [4]。無限大の厚みをもつ結晶を仮定し、その融点を平衡融点 T_m^0 とすると、平衡融点では Gibbs 自由エネルギーの変化 ΔG は 0 であるので、

$$T_m^0 = \Delta H / \Delta S \quad (3)$$

で、定義される。せん断速度 $\dot{\gamma}$ の場合における、エンタルピーおよびエントロピーの変化量を δH および δS とすると、

$$T_m^0(\dot{\gamma}) = (\Delta H - \delta H(\dot{\gamma})) / (\Delta S - \delta S(\dot{\gamma})) \quad (4)$$

となる。せん断印加時にはエントロピーの変化量は非常に小さいが ($\delta H(\dot{\gamma}) = 0$)、せん断により高分子鎖は配向されるために $\delta S(\dot{\gamma}) > 0$ となる。よって、(4) 式からせん断印加中の平衡融点 $T_m^0(\dot{\gamma})$ は大きくなる。すなわち、せん断印加中は過冷却度が大きくなり、結晶成長が促進される。しかし、逆にせん断の印加を停止した場合、過冷却度は小さくなるため、結晶の融解が観測され、結果的に結晶化度が減少したものと考えている。ただし、系内にすでに配向結晶が存在しているため、配向結晶を結晶核とした結晶成長が改めて開始され、せん断停止後も配向した構造が成長できる。それらを模式図としてまとめたものを Fig. 7 に示す。顕微鏡で配向構造が観察された部分は主には結晶ラメラ構造よりなっており、せん断の印加を停止した後も配向構造はそのまま生き残り成長する。一方、配向が弱い部分に関しては、配向メルトであることが示唆される。また、今回は配向構造が非常に弱いと考え、ビーム強度が強く (大きく) かつ径の大きなビームを利用した。仮にマイクロビームを用いたとすると、配向結晶の部分では Fig. 7 のようなラメラ構造に起因した散乱が観測されるが、配向メルト構造については、弱い配向もしくはシグナルが弱く何も観測されないと考えられる。将来のビームタイムにてこの事象を確認したいと考えている。

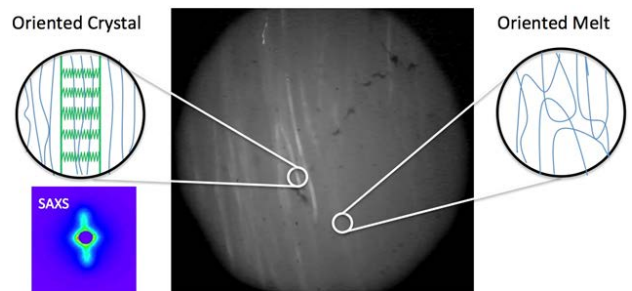


Figure 7 Schematic drawing of crystal lamellar in oriented structure.

4. まとめ

結晶性高分子のせん断流動中の配向構造形成プロセスを、HSPOM 観察および小角・広角 X 線散乱測定によって追跡した。ミクロンスケールの配向構造はせん断印加後しばらくしてから成長が開始され、徐々に数が増えていくことがわかった。せん断停止後は、一部の配向構造は緩和し融解するものの、ある程度は生き残り、新たな配向構造の成長も観測された。一方、小角 X 線散乱測定からは、せん断方向に配向した結晶ラメラ構造が存在していることがわかった。また、広角 X 線散乱より、せん断流動中の結晶化度の増大、および停止後の減少が観測された。これらはせん断によって配向した分子鎖の存在による、エントロピーの変化によって説明ができることがわかった。

5. 最後に

本研究は、2013 年 9 月に山形大学大学院にて博士（工学）の学位を取得した趙雲峰君の仕事をまとめたものです。また、BL-6A の実験については、課題番号 2012G525 により実施しています。

引用文献

- [1] A. J. Pennings and A. M. Kiel. Colloid. Z. Z. Polym., **205**, 160-162 (1965).
- [2] 松葉豪, 西田幸次, 金谷利治, PF News, **25**, 14-17 (2007).
- [3] Y. Zhao, G. Matsuba, K. Hayasaka, H. Ito, Macromolecules, **46(1)**, 172 (2013).
- [4] 奥居徳昌, 構造 II: 高分子の結晶化 (高分子基礎科学 One Point 8), 共立出版, 2012.

著者紹介

趙 雲峰 Yunfeng ZHAO



山形大学大学院理工学研究科
〒 992-8510 山形県米沢市城南 4-3-16
TEL: 0238-26-3053
FAX: 0238-26-3053
略歴: 2013 年山形大学大学院理工学研究科博士課程修了。博士 (工学)。

松葉 豪 Go MATSUBA



山形大学大学院理工学研究科 准教授
〒 992-8510 山形県米沢市城南 4-3-16
TEL: 0238-26-3053
FAX: 0238-26-3053
e-mail: gmatsuba@yz.yamagata-u.ac.jp

略歴: 2001 年京都大学博士後期課程修了, 2001 年アメリカ標準技術研究所博士研究員, 2004 年京都大学化学研究所助手 (助教), 2009 年山形大学大学院理工学研究科准教授, 博士 (工学)。

最近の研究: 最近は高分子の構造解析を中心にしたいろんな解析と 3D プリンタ。

趣味: 米沢駅内に山形大学工学部が中心になり「駅ファブ」を立ち上げました。毎週土曜日にオープンしていますので、米沢に来られた時にはぜひお立ち寄りください。
<http://www.ekifab.com/>