

# 流動場結晶化における異形微粒子添加による shish 構造形成の促進

山崎慎一\*・若林完爾\*・水間健太\*・木村邦生\*

Acceleration of Formation of Shish under Flow by Addition of Irregular Shaped Particles

S. Yamazaki, K. Wakabayashi, K. Mizuma, K. Kimura

(Received November 30, 2006)

We have shown that the shish was formed from the oriented melt composed of the elongated chains caused by dust particles within the melt via bundle typed nucleation under flow with low shear rate ( $\dot{\gamma}=5\text{s}^{-1}$ ). This implies that dust particles effectively cause the elongation of chains within the melt. In this work, we observed the crystallization of polypropylene added with irregular shaped particles under shear flow by means of polarizing optical microscope. We prepared various shaped particles such as confetti-like, spherical and rock-like. We found that the size and asymmetric shape of additive particles play an important role for the acceleration of formation of shish.

**Key Word:** shish, crystallization, polypropylene, shear flow, elongation, injection molding

## 1. 緒言

現在、高分子は高性能・高機能で環境適合型の次世代材料として重要性を増している。高分子材料は通常、射出成形などに代表されるように流動場によって成形加工されて利用されている。結晶性高分子であるポリエチレン (PE) やポリプロピレン (PP) を流動場において結晶化させると、Fig. 1に見られるような流動方向に高度に配向したshishと呼ばれる繊維状結晶が生成することがよく知られている。shishは繊維軸方向に分子鎖が伸びきった結晶であり、高融点、高強度を示す。したがって、shishを成形加工品に高度に充填することができれば、材料の耐熱性や力学的強度などの諸物性を従来材よりも向上させることが可能である。

以前の研究で、低ずり流動下 (ずり速度  $\dot{\gamma}=0.5\sim 5\text{s}^{-1}$ ) のPEやPP融液からのshish生成観察から、Fig. 2のような融液中の分子鎖の構造を提案した。すなわち、融液中の分子鎖の大部分は流動によって変形した楕円体のランダムコイル鎖であり、融液中のゴミ等の異物や装置表面の突起物などによって分子鎖が引っ掛けられることにより伸長された鎖が部分的に存在している。この配向融液中の伸長鎖からbundle型の核生成を経てshishが生成することを明らかにした。これらのことを考慮すると、shishの高効率な生成のためには、いかに伸長鎖を融液中に数多く形成させるかが鍵となる。そこで本研究では、分子鎖の伸長を効率よく起こすことが期待できる異形微粒子をPPに添加して、

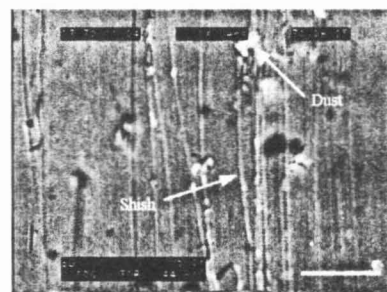


Fig. 1. Formation of shish from the dust under shear flow. Scale bar is 50  $\mu\text{m}$ .

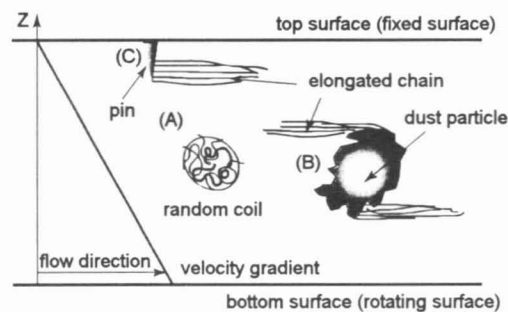


Fig. 2. Schematic illustration of chain conformation under shear flow.

低ずり速度下でのshish生成を観察することによって、低ずり速度下においても高効率なshishの生成方法を確立することを目的とした。また、異形微粒子を添加して射出成形を行った成形加工品の評価をあわせて行った。

\* 岡山大学 環境理工学部 環境物質工学科

## 2. 実験

試料にはサンアロマー株式会社よりご提供いただいた PP ( $M_w=25.0 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n=3.6$ ) を用いた。添加異形微粒子にはポリイミド系 (PI, 1 種類) とポリオキシベンゾイル系 (POB, 形状の異なるもの 3 種類、以下 POB-I, II, III と略記) 微粒子の計 4 種類を用いた。これらはともにポリマーに対し貧溶媒である流動パラフィン中で重合結晶化させ、様々な形態を持つ微粒子として調製した。

これら微粒子の形態観察は走査型電子顕微鏡 (SEM, Hitachi 製 S-3500N) によって行った。微粒子の PP への添加は、再沈澱法によってペレットからパウダー状にした PP に、微粒子を分散させたアセトン懸濁液を加え超音波によって攪拌後、アセトンを蒸発させることによって行った。添加微粒子濃度は 1.0 wt% である。等温結晶化はホットステージ (Linkam 製 CSS-450) を用い、流動場 ( $\dot{\gamma}=5 \text{ s}^{-1}$ ) と静置場で行った。結晶化観察は  $T_{\text{max}}=230^\circ\text{C}$  で 1-5 分間融解後、目的の結晶化温度  $T_c$  へ冷却し偏光顕微鏡 (POM) 下、アナログビデオ撮影によって行った。

異形微粒子添加試料の射出成形試験は、立花容器(株)の協力の下、住友 SG シリーズ 100t にて射出圧力 77% (定格出力比)、ヒーター温度  $190 \sim 205^\circ\text{C}$  で行った。

## 3. 結果と考察

異形微粒子の SEM 観察結果を Fig. 3 に示す。PI は粒径 (約  $1-2 \mu\text{m}$ ) 分布の小さい表面に多くの突起がある金平糖状の微粒子であった。一方、重合条件を変えながら調製した POB では、粒径に分布があるもののほぼ真球状の POB-I、表面に凸凹があり一部の玉が連続的に繋がった

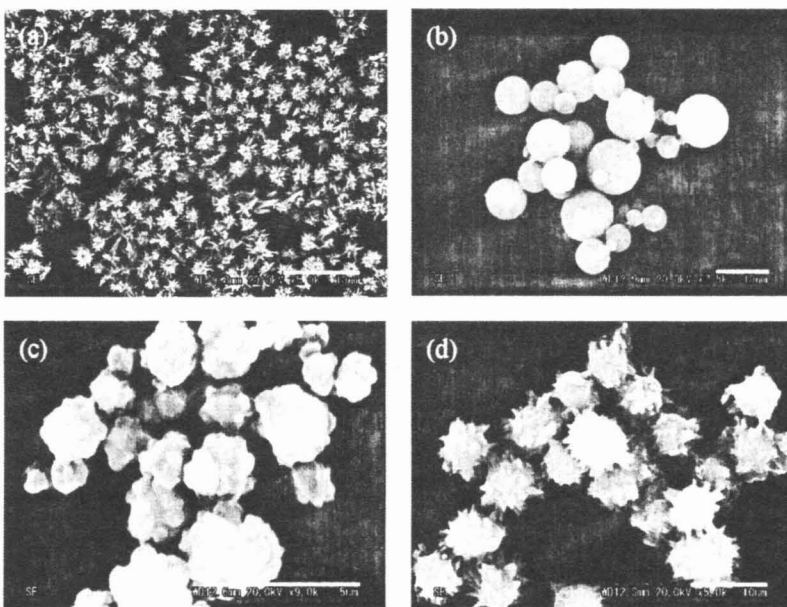


Fig. 3. Morphologies of added irregular shaped particles, (a) PI, (b) POB-I, (c) POB-II and (d) POB-III. Scale bar is  $5 \mu\text{m}$ .

POB-II、表面の突起が PI ほど鋭くない金平糖状の POB-III の 3 種類の微粒子を得た。これら異形微粒子を PP へ添加したときの分散の様子を Fig. 4 に示す。今回用いた添加法により全ての試料に対し概ね良好な微粒子分散試料を得ることができた。

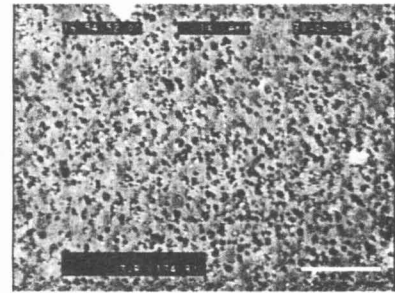


Fig. 4. POM photograph of iPP melt added with POB-I. Scale bar is  $50 \mu\text{m}$ .

次に、微粒子を添加したことによる静置場における PP の核生成挙動の変化の有無を確認した。Fig. 5 は異形微粒子非添加の PP 融液および PI 微粒子を添加した PP 融液からの静置場結晶化の POM 写真である。PI を添加した場合、同一結晶化温度で明らかにモルフォロジー変化が見られ、非常に微細な結晶が出現するようになった。一方、POB を添加した場合には核数は増えるものの顕著なモルフォロジー変化は見られなかった。すなわち、PI、POB 微粒子ともに PP に対して増核作用を有するが、PI 微粒子ではさらに、発生する結晶のモルフォロジーを変え結晶化を高度に加速する優れた核剤能を有していることがわかった。

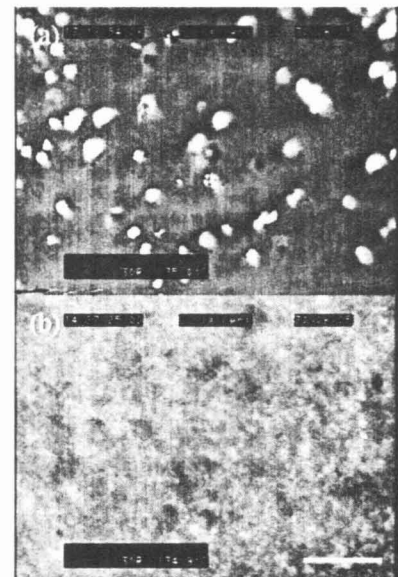


Fig. 5. POM photographs of the nucleation in quiescent state, (a) without particles, (b) with PI. Scale bar is  $50 \mu\text{m}$ .

Fig. 6 に各異形微粒子を添加して流動場で結晶化させたときの様子を示す。PI 微粒子添加系では shish 的な結晶が発生するが、これは粒状の結晶が流動方向に配列しただけであり、その融点も低く shish ではなく、いわゆる row nucleation である。静置下で核剤的な働きを持つ微粒子は、shish 生成に対しほとんど効果がないばかりでなく shish 生成の抑制という負の働きをすることがわかった。一方、POB 微粒子添加系では shish 発生までの待ち時間が若干無添加系より長くなるものの、全てにおいて shish の生成が見られた。発生した shish は無添加系 (Fig. 1) に比べ各々のサイズが小さくなった。また、shish は孤立した微粒子からよりもいくつかの微粒子が合一した歪な形状のものからより多く発生した。すなわち、shish 生成の促進には、ある程度の大きさで非対称な形状の微粒子が効果的である。これらの結果を Table 1 にまとめた。

Table 1. Results of crystallization under shear flow.

additive particles	morphology	density of shish	induction time / s
without	shish	low	~120
PI	row nucleation	not observed	~300
POB-I	shish	moderate	~180
POB-II	shish	moderate	~150
POB-III	shish	high	~200

Induction time means the waiting time for formation of shish.

いくつかの微粒子が合一した場合、shish の生成に有利なことは次の模式図 (Fig. 7) を用いて説明できる。

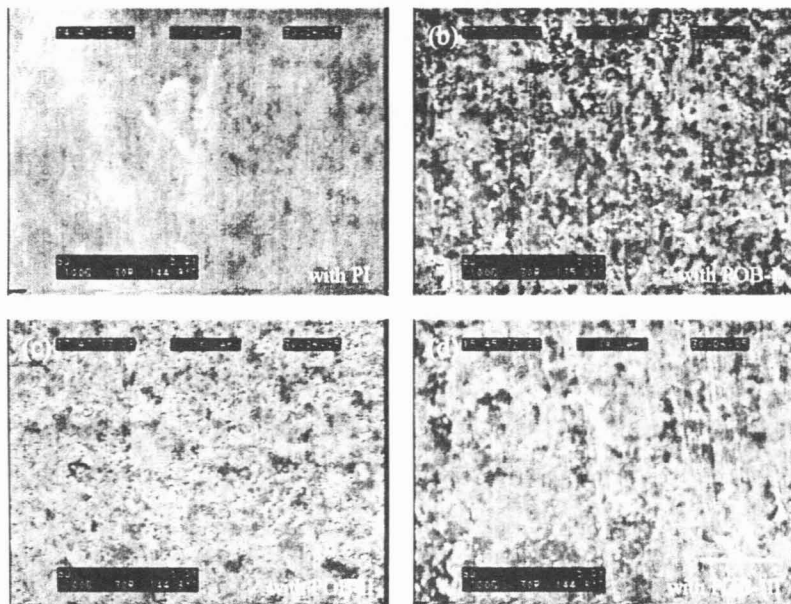


Fig. 6. Morphologies of iPP crystallized under shear flow with added irregular shaped particles, (a) PI, (b) POB-I, (c) POB-II and (d) POB-III. Scale bar is 50 μm.

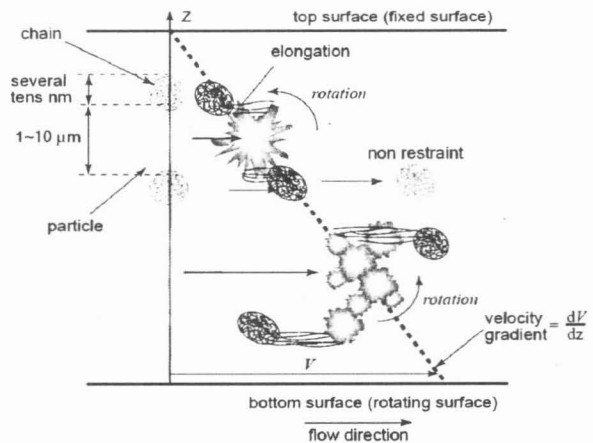


Fig. 7. Schematic illustration of formation of shish induced by irregular shaped particles under shear flow.

融液中のランダムコイル状の高分子鎖は、異形微粒子の突起に引っかけられることによって、微粒子近傍で局所的に配向し伸長鎖を形成する。この伸長鎖の部分から shish が bundle 状の核生成を経て生成する。微粒子が合一した場合は非合一の場合に比べて、流動場に存在する速度勾配によって合一微粒子が回転することによる微粒子近傍の局所ずり速度の増大が顕著になる。これが、微粒子の合一が確認できる系において shish の生成数の増大が見られることの原因であり、速度勾配が存在する流動場においては、アスペクト比の大きな異形微粒子が shish 生成に対し効率的であることを示唆している。

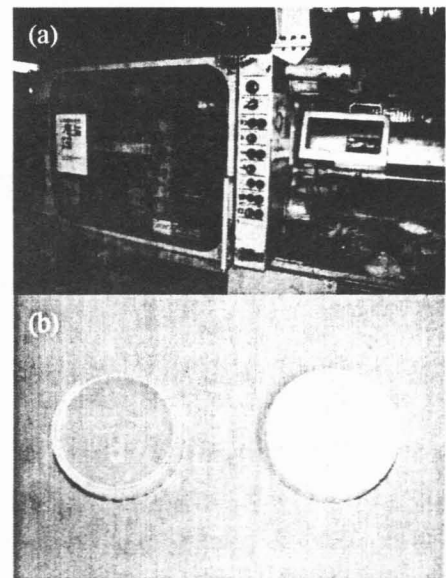


Fig. 7. (a) Apparatus of injection molding in Yakage factory of Tachibana Packaging Co., Ltd. (b) Bottle cap made by injection molding without particles (left) and with particles (right).

以上のように、POB-III 微粒子の添加が shish の生成に対し効果的であることがわかったので、この微粒子を PP (PX900N:サンアロマー(株)製造) に添加して、射出成形試験を試みた。射出成形試験は、立花容器(株)矢掛工場において行った。(Fig. 7 参照) Fig. 7 (b) は今回試験製造したサンプル (ボトルキャップ) の写真である。PP に対する微粒子の添加量は 1 wt% であり、粉末状 PP に対して POB-III 微粒子を直接混合しブレンドした。非添加のサンプル (左側) に比べ、微粒子添加サンプル (右側) は、白く濁った外観をしていることがわかる。この試験サンプルの一部を切り出し、偏光顕微鏡によって観察したものが Fig. 8 (a) および (b) である。非添加のサンプルでは切片表面は一樣な結晶状態であるが、微粒子添加サンプルでは切片表面は不均質な微細化された構造であった。これらを融解させたものがそれぞれ Fig. 8 (c) および (d) であり、微粒子添加サンプルでは、結晶化観察実験時に用いたような懸濁溶液混合法を用いることなく、微粒子が一樣分散していることがわかる。これら試験サンプルの熱的特性を示差走査熱量計 (DSC) で評価した。Table 2 に、得られた融点  $T_m$ 、融解熱  $\Delta H$  および  $T_m$  から求められる結晶の厚さ  $l$  をまとめた。  $\Delta H$  から、微粒子添加サンプルのほうが非添加サンプルより結晶化度が低いことが示唆されるが、 $T_m$  は前者のほうが後者よりも高く、高融点の shish 構造が高度に充填されたことを示唆している。

#### 4. 結論

異形微粒子を結晶性高分子である PP に添加して流動場結晶化を行うことで、高融点の shish 構造の生成を効果的に促進できることがわかった。

Table 2.  $T_m$ ,  $\Delta H$  and  $l$  of test sample made by injection molding

particles	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H$ ( $\text{J g}^{-1}$ )	$l$ (nm)
without	170.2	81.0	15
with	173.4	70.1	19

謝辞：本研究の遂行にあたり、(財)岡山県産業振興財団大学発新事業創出促進事業の助成に深く感謝いたします。また、試験サンプル作製に快くご協力いただきました立花容器(株)の大島宏様、福本英成様に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- AJ. Pennings *J. Polym. Sci. Polym. Sympo.* 59, (1977) 55-86.  
 S. Yamazaki et al. *J. Macromol. Sci., Phys.* B42, (2003) 499-514.  
 S. Yamazaki et al. *Polymer* 46, (2005) 1675-1684.  
 S. Yamazaki et al. *Polymer* 46, (2005) 1685-1692.

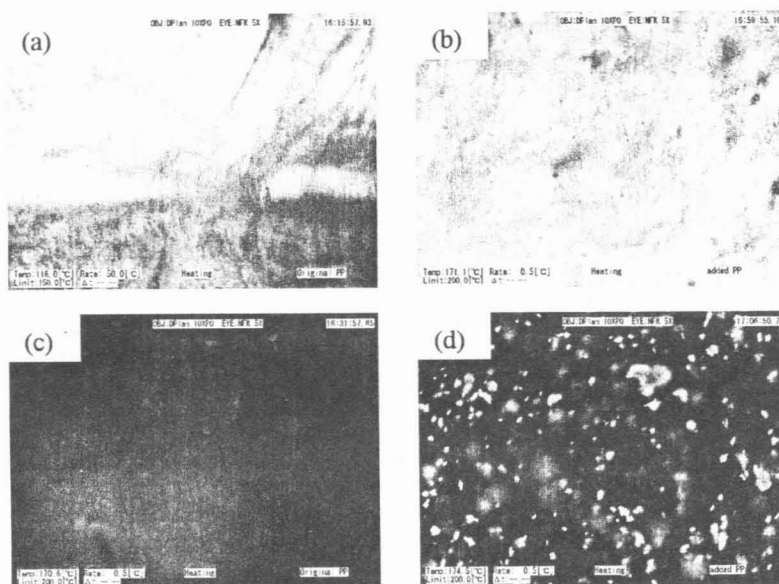


Fig. 8. (a) and (b); POM photographs of sliced test samples made by injection molding without particles and with particles, respectively. (c) and (d); POM photographs of the melts of sample (a) and (b), respectively.