

電界下における高分子の結晶化過程

京工織大院工科 ○大森正博・橋本雅人・藤原進・水口朋子

< 緒言 >

極性高分子の結晶化過程における電界の効果は 30 年ほど前から議論されていて、電気的性質や、電界下における構造変化の報告は多いが、結晶化過程に関する報告例は少ない。その中でも強誘電体であるポリフッ化ビニリデン(PVDF)を電界下で結晶化させると、成長速度が低下したり、正極を核としてトランスクリスタル構造を持つ結晶が発生したりすることが既に確認されている。この結晶が極性高分子でのみ発生するのか、無極性高分子ではどのようになるのかがよくわかっていない。そこで本研究では PVDF とイソタクチックポリスチレン(iPS)を中心に、極性に限らず、一般の高分子の結晶成長を電界下で結晶化させてどうなるかを調べることを目的としている。

< 実験方法 >

スライドガラスの上に厚さ約 15nm のアルミニウムを蒸着させて電極として使用した。蒸着したアルミニウムで約 200 μm の幅のスリットを作成、その上に試料をおいて結晶化させた。試料を横から見た図を Fig.1 に示す。このスリットを挟んで正極と負極になるので、電界は顕微鏡の光軸方向に垂直にかかっている。試料を加熱ステージ(LINKAM THM600)の上で融点以上に分に加熱し、結晶の融解記憶を消去したのち、結晶化温度で等温結晶化させた。融点以上での加熱及び結晶化温度で結晶化する際に電圧を印加し、結晶成長の様子を透過型偏光顕微鏡で観察し、特に成長速度を計測、モルフォロジーを観察した。印加した電圧は 150V に設定した。

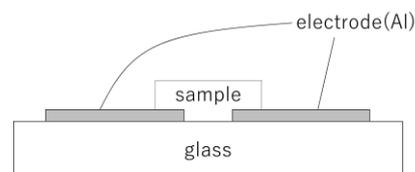


Fig.1 Schematic picture of experiment sample.

< 結果・考察 >

Fig.2 に PVDF の、電圧をかけていない場合における球晶の半径と、電圧をかけた場合の正極上と負極上の球晶の半径の時間に対するグラフを示す。電圧をかけた方が、成長が抑制される。Fig.3~4 に電界を印加せずに、結晶化させた PVDF と iPS の偏光顕微鏡写真を、Fig.5~6 に試料を電界下で結晶化させた PVDF と iPS の偏光顕微鏡写真を示す。両試料共に、電界を印加しなかったときは、一様に結晶が発生し、アルミニウム電極そのものが与える影響は限りなく小さいと考えられる。電界下では、両試料で結晶の数密度が負極(cathode)側より正極(anode)側が著しく大きくなった。さらに全体的な結晶の数が電界を印加しなかったときより多くなったが、PVDF では結晶成長速度は電界によって抑制されており (Fig.2)、一次核形成のみがより激しくなったものと考えられる。

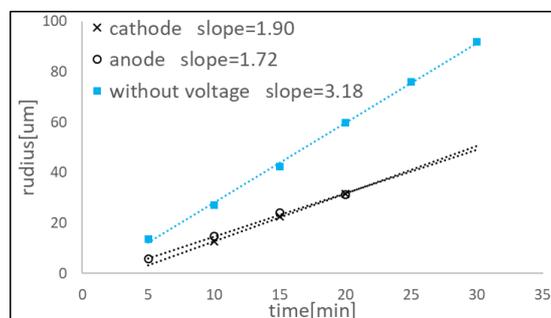


Fig.2 Time dependence of PVDF spherulite radius.

電極のある部分とない部分の境界に注目すると、両試料でトランスクリスタル状の結晶が確認された。その発生する場所に注目すると、PVDF は正極の界面上に発生し、iPS はそれに加え、負極の界面にも発生し、試料によって異なる結果となった。

発表では、iPS の成長速度や、この現象の原因について議論する予定である。

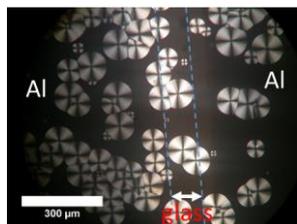


Fig.3 PVDF crystals crystallized without electric field at 166°C for 20 min.

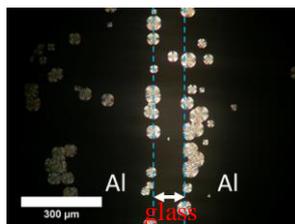


Fig.4 iPS crystals crystallized without electric field at 180°C for 20 min.

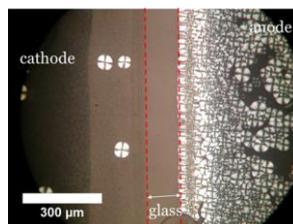


Fig.5 PVDF crystals crystallized with applying voltage of 150 V at 166°C for 20 min.

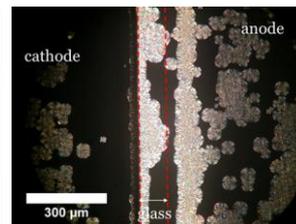


Fig.6 iPS crystals crystallized with applying voltage of 150 V at 180°C for 120 min.

Crystallization Process of Polymers under Electric Field

Masahiro OMORI, Masato HASHIMOTO, Susumu FUJIWARA and Tomoko MIZUGUCHI (Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan)

Tel: +81-75-724-7837, Fax: +81-75-724-7837, E-mail: m8672007@edu.kit.ac.jp