結晶成長速度の分子量依存性とユニバーサル曲線

Molecular Weight Dependence and Universal Curve of Crystal Growth Rate

奥 居 徳 昌・梅 本 晋

1. はじめに

高分子の特徴を最も良く表している物性の1つとして、溶融粘度の分子量依存性がある。分子量があまり大きくなく、高分子鎖が絡まっていない状態では、溶融粘度は分子量に比例するが、分子量が大きくなり、高分子鎖が絡み合った状態になると、溶融粘度の分子量依存性は3.4乗で表される。高分子が溶融状態にある場合には、高分子鎖は複雑に絡み合ったランダムコイル状態であり、このような状態から規則正しい結晶を構築するのは、どのような過程を経ているのであろうか？ 先ず複雑に入り組んだ分子鎖集団から、一本の分子鎖が抜け出す必要がある。あるいは、過冷却融体中で規則的な凝集構造が出来る場合でも、分子鎖はお互いの絡み合いを解きほぐしながら秩序構造を構築する必要がある。ランダムコイル状態から分子鎖同士が凝集して一次核が形成されると、この一次結晶核に分子鎖が吸着し、二次結晶核が形成され、高分子特有のモルホロジーを持った結晶が成長する。このモルホロジーは、分子鎖の拡散、表面・界面状態、外界の条件(温度、圧力、流動など)により大きく影響される。このように形成される高次構造は、材料物性と密接に関係しており、材料設計上、最も重要な構造制御因子となっている。本稿では、高分子材料の結晶成長速度の分子量依存性と結晶化特性に関する特性因子について解説する。

2. 結晶成長速度の温度依存性

光学顕微鏡下などで観察される結晶(球晶)の線成長速度(G)の温度依存性は、分子鎖の拡散に必要な活性化エネルギー(ΔE)と結晶成長面上に結晶核(2次核)を形成するのに必要なエネルギー因子(K の項)の二つの機構で次式のように表される¹⁾。

$$G = G_0 \exp \left[-\frac{\Delta E}{RT} - \frac{KT_m^0}{RT\Delta T} \right] \quad (1)$$

ここで、 G_0 は温度に依存しない定数、 R は気体定数、 T は結晶化温度、 T_m^0 は平衡融点、 ΔT は($T_m^0 - T$)で与えられる過冷却度である。2次核形成因子(K)は一般に $K = n\sigma_e\sigma_s/\Delta H_m$ で表される。 n は2次核の形状に基づく幾何学因子、 σ_e 、 σ_s は分子鎖折りたたみ部分の表面自由エネルギー、および結晶側面の表面自由エネルギーである。 ΔH_m は結晶の融解熱である。(1)式において、分子鎖拡散項の温度依存性と結晶核形成項の温度依存性が逆であるため、 G は図1に示すような釣鐘型の曲線を描き、ある温度

図1 PESUの結晶成長速度(:実験データ、分子の拡散項をアレニウス型(実線)とWLF型(破線)を仮定した場合のフィッティング)

(T_{max})で極大値(G_{max})を示す。このような極大値は、結晶化速度が著しく速い材料(例えば、金属材料、ポリエチレンなど)では実験的に観測が不可能であるが、多くの無機材料、有機低分子化合物、高分子材料において観測できる。分子の拡散項における活性化エネルギー(エンタルピー)

NORIMASA OKUI
東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻 教授 工学博士
〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1-S8-37
Tel : 03-5734-2469 Fax : 03-5734-2469
E-mail : nokui@o.cc.titech.ac.jp
専門 高分子物性・有機薄膜

SUSUMU UMEMOTO
東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻 助手 工修
〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1-S8-37
Tel : 03-5734-2318 Fax : 03-5734-2318
E-mail : sumemoto@o.cc.titech.ac.jp
専門 高分子構造・物性

(活性化エントロピーは G_0 に含まれる)として、アレニウス型または WLF 型を仮定する必要がある。多くの論文において、主に WLF 型を仮定して用いているが、図 1 に示すようにアレニウス型(実線)または WLF 型(破線)を仮定したどちらの理論曲線でも、十分実験データを表現でき、どちらを用いても良い事が分かる²⁾。ここで、(1)式に基づき実験データを検討する場合には、まず、高分子結晶の平衡融点や分子の拡散項を正確に評価する必要がある。多くの研究報告例では、分子鎖の拡散項を無視したり、高分子種によらず一定値を用いているが、これは誤りである。分子鎖の拡散エネルギーは高分子種で著しく異なり、個々の高分子で独自に評価する必要がある。この評価を誤ると、一般に行われているレジームプロットで、見せ掛けのレジーム転移が観察される。例えば、図 1 のように広い温度範囲で測定した結晶成長速度のデータにおいても、適切に T_m^0 と ΔE を評価すると、レジーム転移は観察されない³⁾。しかし、 ΔE を無視したり、一般に報告されている一定値を用いると見せ掛けのレジーム転移が現れるので注意が必要である。また、結晶成長速度の分子量依存性を評価する場合にも、これらの因子を適切に評価しないと大きな間違いを起こす事がある。

3. 結晶成長速度の分子量依存性

高分子物性において高分子性が顕著に現れる現象として、分子量依存性がある。上述したように、高分子融体の粘度(せん断速度がゼロの時の粘度: η_0)の分子量依存性は、絡み合いが生じない低分子量領域では分子量に比例するが、絡み合いが生じると分子量の 3.4 乗($\eta_0 \propto M^{3.4}$)で表される。このような分子量依存性が、高分子の結晶化特性においても成立するかどうか検討してみる。図 2 にポリエチレンサクシネート(PESU)の結晶成長速度の温度依存性に現れる分子量効果を示す。図に見られるように分子量が大きくなると、結晶成長速度は遅なる。このような分子量依存性は、i-PS⁴⁾、PTMPS⁵⁾、等の多くの高分子でも観察されている。

図 2 PESU の結晶成長速度の分子量依存性

この PESU のデータを基に(1)式を用いて分子量依存性を検討してみる。まず、分子量依存性が現れると思われる因子は、 G_0 、 ΔE 、 K 、 T_m^0 が考えられる。そこで、実験で平衡融点の分子量依存性を求める(融点と結晶厚の関係から)と、 $T_m^0 - T_m^* \propto 1/M$ で表すことができる。 T_m^* は分子量が無限大における伸びきり鎖結晶の融点で、 $\propto$ は定数である。この平衡融点を用い、各分子量における実験データ(G と T)を、(1)式の両辺を対数にとり整理した式($\text{Ln}(G) + \Delta E/RT = \text{Ln}(G_0) + K(T_m^0/RT - \Delta T)$)に従い、最小自乗法で直線近似して、 G_0 、 ΔE 、 K の因子を求め、これらの因子の分子量依存性を求める。その結果、 ΔE と K の因子は、分子量依存性が小さく無視でき、 $\Delta E/K$ の比は分子量によらず一定値を示す。 G_0 の分子量依存性は、 $G_0 \propto M^{-0.5}$ というべき乗則で表すことができる。このように結晶成長速度の分子量依存性は G_0 で表現でき、 G_0 は粘度における η_0 と同じような極限値(基準値)と見なす事ができる。この G_0 の分子量依存性は、結晶成長面上における分子鎖の吸着と表面拡散の分子量依存性から説明することができる⁶⁾。ここで興味ある結果として、図 2 の極大成長速度(G_{max})の分子量依存性を求めてみると、 $G_{\text{max}} \propto M^{-0.5}$ が得られ、 G_0 と同じ分子量依存性を示す。このデータ解析方法において、結晶化温度範囲が狭くデータが少ない場合には、直線近似すると著しい誤差が生じ、特に G_0 (直線近似における外挿値)は数桁異なった値が得られ、再現性のあるデータが得られない場合があるので、注意が必要である。ここで、多くの高分子において、分子量依存性におけるべき数値は統一性がなく種々の値が報告されている。これは、べき数値を評価する時に、一定の結晶化温度における G の分子量依存性、又は一定の過冷却度における G の分子量依存性を基に求めている事に原因がある。即ち、ある物性値における分子量依存性を抽出する場合には、測定条件などに依存しない基準(極限)物性を用いて評価しなければならない。

図 2 において、各試料の成長速度の極大値(G_{max})で各成長速度を換算(G/G_{max})し、結晶化温度は極大成長速度の

図 3 PESU の結晶成長速度の分子量依存性におけるマスター曲線(分子量記号は図 2 と同じ)

温度(T_{cmax})で換算(T/T_{cmax})して再プロットすると、図3に示すように1本のマスター曲線が描けた。この原因について調べてみる。結晶成長速度の温度依存性における極大値(G_{max})は、(1)式を温度で微分する事により得られる。得られた G_{max} を(1)式に代入して整理すると(2)式が得られる。

$$L_n \left(\frac{G}{G_{\text{max}}} \right) = L_n \left(\frac{G_{\text{max}}}{G_0} \right) \left[\frac{(1-X)^2}{X(A-X)^2} \right] \quad (2)$$

ここで、 $X=T/T_{\text{cmax}}$ 、 $A=T_m^0/T_{\text{cmax}}$ である。図3のマスター曲線が描けた結果は、 G_{max}/G_0 の比が分子量に依存せず一定で、さらに T_m^0/T_{cmax} の比も一定である必要がある。事実、 T_m^0/T_{cmax} の比は多くの高分子でほぼ一定の値を示す。この原因は前述した $\Delta E/K$ の値が分子量依存性を示さず、一定値を示す事にあり、詳しくは後述する。 G_{max}/G_0 の比が分子量に依存せず一定であることは、 G_{max} と G_0 の分子量依存性が同一であることを示している。前述したように G_0 と G_{max} の分子量依存性は同一の $M^{-0.5}$ で表される。即ち結晶成長速度の分子量依存性は、 G_0 と同様に G_{max} を極限值(基準)として用いる事が出来る。ここで、 G_{max} は実験的に求められるが、 G_0 は(1)式を用いた外挿値でしか求められず、分子量依存性を議論するには G_{max} を用いた方が都合がよい。多くの高分子において実験で直接求めた G_{max} の分子量依存性を図4に示す。図に示す全ての高分

図4 各種高分子の極大結晶成長速度の分子量依存性

子において、分子量依存性はべき乗則で表され、そのべき数値は-0.5で統一できる。この分子量依存性は、高分子の溶融体の分子量依存性($\eta_0 \propto M^{3.4}$)に現れるスケール則と同様に、折りたたみ結晶が発現する機構において分子鎖の状態が同一でスケールできる事を示している。

従来の研究で G の分子量依存性におけるべき数値が異なる例が多く報告されている⁶原因について調べてみる。(2)式において、 G_0 、 G_{max} 以外に分子量依存性が現れる因子として A と X がある。そこで、(2)式の右辺第2項の A と X を含む関数全体の分子量(M)と過冷却度($\Delta T = T_m^0 - T$)

図5 (2)式右辺第2項の分子量依存性におけるべき数値(β)の分子量(M)と過冷却度(ΔT)の関係

依存性を計算した結果(べき数値: β)を図5に示した。全体の分子量依存性は、 $G \propto M^{-0.5+\beta}$ で表される。べき数値 β は分子量だけでなく過冷却度にも著しく依存する事が分かる。特に、過冷却度が小さい場合には、大きな値を示す。この結果は、ポリエチレンなどの実験で過冷却度が比較的小さい範囲における結晶成長速度の分子量依存性は、べき数値が大きな値(-1.4~-1.7)となる結果を説明出来る。ここで、 T_{cmax} の温度では β の値はゼロとなり、過冷却度依存性などを考慮せず、 G_{max} だけで分子量依存性(べき数値:-0.5)が議論できる特長がある。

4. 結晶成長速度におけるユニバーサル曲線

図6に種々高分子の結晶成長速度の温度依存性を示す。

図6 各種高分子の成長速度の温度依存性

各高分子ともきれいな釣鐘型の曲線を描いている。この成長速度の温度依存性データを、(2)式に基づき、 $\text{Ln}(G/G_{\text{max}})$ を縦軸に、(2)式右辺第2項全体を横軸にプロットすると1本の直線が描ける。この直線の傾きから G_{max}/G_0 の比が求められる。このようにして求めた G_{max}/G_0 の比は、各高分子種により異なった固有の値を示す。そこで、(2)式の左辺($\text{Ln}(G/G_{\text{max}})$)を $\text{Ln}(G_{\text{max}}/G_0)$ で規格化し、各高分子の結晶成長速度の温度依存性を再プロットすると、

図7 高分子の結晶成長速度におけるユニバーサル曲線

図7に示すように、高分子種、分子量によらず1本のユニバーサル曲線が描ける⁷⁾。このようなユニバーサル曲線は、高分子だけでなく、結晶性材料(金属、無機、有機化合物など)にも適用できる。このような結晶化特性におけるユニバーサル曲線は、 $G_{\max}/G_0$ の比と $T_m^0/T_{c\max}$ の比の値が各材料系において一定であることに起因する。言い換えると、各材料系の個性はこれらの因子に現れている。

5. 極大結晶化温度と融点の関係

多くの高分子の T_m^0 と $T_{c\max}$ の値を文献から検索して図示すると、図8のように直線関係がえられる(傾き約0.83)⁹⁾。このような直線関係は古くから経験則として知ら

図8 各種高分子における平衡融点と極大結晶化温度の関係
 れている。なぜこのような経験則が成り立つのか、理論的背景は研究されていなかった。 $T_{c\max}$ は、(2)式の誘導と同じように、(1)式を温度で微分する事により導くことができ、 $\Delta E/K$ の比で次式のように与えられる⁹⁾。

$$\frac{T_{c\max}}{T_m^0} = \frac{C}{C+1} \quad (3)$$

ここで、 $C = (1 + \Delta E/K)^{0.5}$ である。多くの高分子における $\Delta E/K$ の平均値を求めると約24が得られ、 C の値は約5となり $T_{c\max}/T_m^0$ は $5/6 (=0.83)$ と実験結果を良く説明できる。また、 $\Delta E/K$ の比は次式のように書き換える事が出来る。

$$\frac{\Delta E}{K} = \frac{1}{n} \left(\frac{\Delta E}{\Delta H_m} \right) \left(\frac{\bar{\sigma}}{\Delta H_m} \right)^{-2} \quad (4)$$

即ち $\Delta E/K$ の比は、分子拡散のエネルギーと融解熱の比、および結晶表面自由エネルギーの平均値 ($\bar{\sigma} = \sqrt{\sigma_e \sigma_s}$) と融解熱の比で表される。ここで、興味ある事に、これらの2つの比の値は、各材料系で一定の値を示すことが広く知られている。例えば、金属では、 $(\bar{\sigma}/\Delta H_m)$ の比は約0.45となり¹⁰⁾、この値は、金属原子間に働く結合力を元に計算した結果の0.46-0.48値と良く一致する¹¹⁾。さらに、無機材料においても、実験から約0.47値が得られている。一般の結晶性高分子では、約0.3の値が得られており、パラフィン($C \sim 30$)などの低分子系では、約0.05の小さな値を示す¹⁰⁾。もう一つの比 $\Delta E/\Delta H_m$ の値も各材料系で一定値を示す。即ち、これらの2つの比が一定値を示すため、 $T_{c\max}/T_m^0$ の比が各材料系で一定値を示す事になる。

このような特性温度の比が一定になる他の例として、融点(T_m)とガラス転移温度(T_g)の関係が、多くの材料系で知られている。例えば、無機材料では、2/3則として、高分子では、古くは Boyer-Beaman 則^{12,13)}として知られている。ここで、対称性高分子(主鎖方向に対して化学構造の対称性、例えばPE, PETなど)では、1/2則、非対称性(例えば、PS, PVCなど)高分子では、2/3則が成り立つと言われていたが、その後、多くの高分子でこの値の比を再検討した結果、図9に示すように、対称性、非対称性高分子の区別は無く、全ての高分子で、約2/3則が成立する^{8,14)}。このような2/3則は低分子系にも良く成り立つ。

図9 融点とガラス転移温度の関係
 (○: 対称性高分子、△: 非対称性高分子)

6. おわりに

本稿では、紙数制限で一次核形成における分子量依存性まで解説できなかったが、結晶成長速度と同様に極大核形成速度($I_{\max}$)を用いることで、分子量依存性を表す事が出来る。しかし、その分子量依存性は結晶成長速度とは、全く逆の依存性を示す。即ち、分子量の増加と共に、結晶成長速度は減少するが、核形成速度は増加する。高分子の結晶化機構において、古典的な核生成機構の他に、核発生直前に現れる密度揺らぎに基づく相分離や、部分的に液晶的な秩序構造の発現等が起こる事が明らかになってきた。核生成における揺籃期の研究はまだ多くの疑問があり、多くの議論がなされており今後の研究の発展を期待したい。

付記：本稿は、平成12年から14年の3年間に行われた文部科学省科学研究費特定領域研究(B)「高分子の結晶化機構」における核生成と成長速度における成果の一部を基にまとめたものである。

文 献

- 1) J. D. Hoffman and J. J. Weeks, *J. Chem. Phys.*, 37, 1723 (1962)
- 2) N. Okui, *Polym. Bull.*, 23, 111 (1990)
- 3) H. Miyaji et al., *J. Macromol. Sci.*, B42, 867 (2003)
- 4) J. Lemstra et al., *Polymer*, 15, 757 (1974)
- 5) J. H. Magill, *J. Appl. Phys.*, 35, 3249 (1964)
- 6) S. Umemoto et al., *J. Macromol. Sci.*, B41, 923 (2002)
- 7) S. Umemoto et al., *Polymer*, 43, 1423 (2002)
- 8) N. Okui, *Polymer*, 31, 92 (1990)
- 9) N. Okui, *Polymer J.*, 19, 1309 (1987)
- 10) N. Okui, *J. Materials Sci.*, 25, 1623 (1990)
- 11) F. Spaepen and R. B. Meyer, *Scripta Metall.*, 10, 257 (1976)
- 12) R. F. Boyer, *J. Appl. Phys.*, 25, 825 (1954)
- 13) R. G. Beaman, *J. Polym. Sci.*, 9, 470 (1953)
- 14) R. F. Boyer, *Polymer Yearbook*, 2, 234, Harwood Academic Pub (1985)

第26回公開技術講演会

主 催：日本繊維技術士センター(JTCC)技術情報委員会 後 援：日本技術士会近畿支部
日 時：平成17年7月22日(金) 13:30~16:30
会 場：大阪産業創造館 6階会議室E 大阪市中央区本町1-4-5(地下鉄堺筋線、中央線堺筋本町下車 本町通東へ5分)
【講 師】 株式会社 TCカンパニー 代表取締役 十三 千鶴
テーマ：市場変化に伴う消費トレンド
1)マーケットトレンドにみるファッション衣料傾向及び商品企画
今注目のブランド、アイテム(商品)素材感、カラー傾向など
2)消費購買動機の変化に基づくアパレルMD改革 ライフスタイル変化にみる売れ筋商品の変化
3)百貨店MDにみる売場変化を検証
参加申込等の詳細については下記にお問い合わせください。
JTCC 事務所 〒564-0062 吹田市垂水町3丁目7-18 P&Mビル2F TEL:06-6339-1237 FAX:06-6339-0337

編 集 後 記

繊維学会の編集委員会は繊維に関係されておられる大学の先生方と繊維関係の企業のメンバーから構成され、二ヶ月に一度開催されます。企業に所属している私にとって「大学の先生は雲の上の方」という気持ちがあり、アホなことは言えないという普段とは違った緊張感を持って委員会に臨んでいます。しかし、先日、編集委員会の後、他の委員の方々と食事を共にする機会がありました。大学関係者と企業関係者が入り混じってひと時を過ごしたわけですが、そこで感じたことは.....しばしば云々される大学と企業の風土の違いはディナーテーブルを囲んでは雲散霧消するということ。先生方もお酒を召されたら.....ということでした。以来、少し気持ちが軽くなった次第です。

(J. D.)