高分子の核生成と成長のトポロジ的 メカニズム

彦 坂 正 道*

1. は じ め に

本稿の目的は、「高分子の結晶化メカニズムの特徴は、原子や低分子の系の結晶化と共通な普遍的なメカニズムの基礎(土台)の上に、高分子特有なメカニズムが加わっていることである」¹⁾ ということを明らかにすることである。普遍的なメカニズムとは、Becker and DöringやTurnbull and Fischerらにより原子や低分子の系について確立された古典的核生成理論(classical nucleation theory, CNT)である^{2,3)}。高分子特有なメカニズムとは「トポロジ的本性が重要な役割を果たしていること」である¹⁾。Lauritzen and Hoffmanに代表される従来の高分子結晶化理論⁴⁾にはトポロジ的本性が組み込まれていないという欠陥があり、高分子特有なメカニズムについては半世紀近くも未解決であった。また従来の高分子結晶化研究には「高分子の結晶化には古典的核生成理論があてはまらない、土台からして高分子固有なメカニズムがある」という考え方がしばしばみられた。科学本来の目的である「より普遍的な法則の探索」を諦めて「他の物質とは違う特殊な(現象論的)法則」によって解明できた、としてよいものだろうか? 高分子はそんなに低分子系とはちがう「特殊で例外的な物質」なのだろうか? 否。私たちは何が真実なのかを明らかにしなければならない。

低分子系と高分子系の結晶化の違いを考えよう。低分子系の場合には原子がバラバラに動けるのに対して、高分子の場合には原子は一次元のひも状につながった状態で動かなければならない。ひもを切ったりくっつけたりしない、という制約の下で(すなわち化学反応を除いた物理的過程としての)結晶化を考えることになる。高分子の結晶化は、融液などの中で絡み合ったひもが、整然とした結晶格子状に再配列する過程である。一次元のトポロジ(位相幾何学)では、“ひもを切ったりくっつけたりしなければ、ひもは不変(invariant)である”と定義しているので、高分子の結晶化においてはトポロジ的本性が重要なのである¹⁾。

本稿の目的は、筆者が提唱した「ひもが結晶化するためには、絡み合いを解き(disentanglement)、分子鎖に沿って“滑り拡散(chain sliding diffusion)”をしなければならない」という高分子結晶化のトポロジ的メカニズム解明の現状と課題を明らかにすることである。提唱したメカニズムは、滑り拡散理論¹⁾を発展させたものである。筆者の滑り拡散理論の基本的観点は冒頭で述べたように「高分子結晶化メカニズムは、古典的核生成理論に高分子鎖のトポロジ的本性を繰り込むことにより解明できる」という観点である。

古典的核生成理論によれば、結晶化は核生成(nucleation)と成長(growth)の二過程に大別できる。核生成と成長は、融液やガスなどの均一相(isotropic phase)から一次核(primary nucleus)と二次核(secondary nucleus)が生成する「核生成過程」によって律速されている。高次構造形成は上記に続く三番目の過程であり核生成も関与した派生成長(overgrowth)や非平衡パターン形成などの独特なメカニズムと考えられている。

一次核生成は、不純物の助けを借りずに核生成をする「均一核生成(homogeneous nucleation)」と、不純物表面とのepitaxyといわれる引力の助けを借りて核生成をする「不均一核生成(heterogeneous nucleation)」とに分けられる(図1)⁵⁾。後者の不純物をheterogeneityと呼び、特に界面での引力(epitaxial)効果が顕著な不純物を「核剤(nucleation agent, NAと略す)と呼ぶ。バルク融液結晶化においては、過冷却度が数十K以下の「通常の融液結晶化」では、核剤添加しない場合も含めて、ほとんど全ての場合が不均一核生成である。均一核生成は1 μm 程度以下

*広島大学総合科学部、同ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー(兼務)(〒739-8521 広島市鏡山1-7-1)教授、理学博士。昭和42年、京都大学理学部(物理学科)卒。専門は、高分子・ソフトマテリアル物理学(結晶化、構造・形態・物性)

$N=lmn$: number of repeating unit

図1 不均一核生成の模式図。l, m, n, Nは全て原子あるいは繰り返し単位の数で数える。σ, σ_e, σ_h, Δσなどは表面自由エネルギー。

のdropletの結晶化という特別な場合のみ観察可能である。本研究ではバルクの融液結晶化を扱うので、全て不均一核生成である。なお図1において、l, m, nは核の一辺の大きさで、Nは核のサイズであり、全て原子あるいは繰り返し単位の数で数えることにしよう。

古典的核生成理論によれば、一次核生成過程は「臨界核」が定常的に核生成する「定常期(steady period)」と、急冷後から定常期に達するまでの「誘導期(induction period)」に分けられる(図2)。臨界核とは、核生成自由エネルギー(ΔG)が最大(ΔG*)となる核であり、核生成の反応論的過程における活性化状態の核である。臨界核の大きさとサイズ、 l^* , m^* , n^* , N^* は、よく知られているように表面自由エネルギーと融解の自由エネルギーの比などから求めることが出来る⁵⁾。

定常期における一次核生成メカニズムは比較的良好に解明されてきたが、誘導期のメカニズムには高分子に限らず一般の物質についても未解明のことが多い。原子・低分子系の誘導期は、半世紀の間、古典的核生成理論では核生成過程と考えられており、Frisch, Andres, Kashichievらの理論が有名であるが、その実体は明らかではなく、理論も

「現象論」にとどまっている⁶⁻⁸⁾。こうした停滞の理由は、誘導期においては核の数が少なすぎて、核の融液に対する体積比が微小すぎるために核生成の直接観察が困難だったからである。したがって誘導期の実体と本質の解明は、高分子科学のみならず物質科学にとっても重要な未解決課題である。

最近、高分子の一次核生成誘導期が「核生成過程」なのか、「相分離-核生成の二段階過程」なのかが問題になっている。後者は梶らによって最近提唱された説であるが本特集にも含まれているので詳細は省く⁹⁾。本稿の第一の具体的目的は、核生成誘導期における核生成の直接的証拠を示すことにより、上記の“通常のバルク融液結晶化”における誘導期が核生成過程であることを明確にすることである。本研究の新しいアイデアは、「核剤」を用いて核の数密度を $10^4 \sim 10^6$ 倍増やすことによりX線小角散乱法(SAXS)で核生成が直接観察できるようにし、上記の実験的困難を解決した点である。SAXSによる誘導期研究の典型例はAkpuluらの研究である¹⁰⁾。Akpuluらは核剤添加なしのPE試料の等温結晶化を観察し、急冷後積層ラメラが出現するまでの“stage I”では小角領域で散乱が観察できず、積層ラメラが出現する“stage II”以降に小角領域での散乱強度増大が見られることを見だし、“stage II”で一次核が発生しているのであろうと結論した。本研究ではAkpuluらの“stage I”が誘導期に相当するが、核からの散乱が観察されなかったのは核剤無添加では散乱強度が弱すぎたためであることを明らかにする。

また、高分子のトポロジー的本性は分子量(M)や絡み合いの数密度(νe)が増大するとともに顕著になるはずである。したがって核生成と成長の分子量依存性や絡み合いの数密度依存性は高分子結晶化メカニズム解明上重要であるが、これも長年にわたり重要な未解決問題であった。本稿の第二の具体的目的は、核生成速度と成長速度の分子量依存性を手がかりとした核生成と成長のトポロジー的メカニ

図2 核生成が誘導期と定常期に分けられることを示す模式図。定常期は臨界核が定常的に発生する期間であり、誘導期は過冷却融液に急冷後から定常期に到達するまでの期間である。

ズムの解明, 核生成における分子鎖の絡み合いと滑り拡散の役割の解明などを筆者らの研究例を通して明らかにすることである。

2. 実験

誘導期観察: 小角X線散乱実験用の Polyethylene (PE) には高分別PE (NIST, SRM1483, $M_n = 32 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.14$, $T_m^0 = 139.5^\circ\text{C}$) を用い, 核剤 (NA11, 旭電化工業(株) 提供) を 3wt% 分散させた。ここで T_m^0 は平衡融点である。試料は分解劣化防止のために真空中に封じた。試料を 160°C で5分間融解後, 結晶化温度 $T_c = 129.1^\circ\text{C}$ で等温結晶化した。小角X線散乱実験はSPRING8 (BL40B2) とPF (BL-10C) を用いて行った。比較のために核生成挙動を偏光顕微鏡 (POM) とホットステージ (Linkam) と高分解能デジタル画像システムで観察・記録した。POM 観察用にはPE 高分別物 (サンアロマー(株) 提供, $M_n = 35 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.18$, $T_m^0 = 139.7^\circ\text{C}$) を用い, $T_c = 129.3^\circ\text{C}$ で等温結晶化した。誘導期観察用の結晶化は全て一定の過冷却度 ($\Delta T = 10.4\text{K}$) で行った。

分子量依存性観察: サンアロマー(株) 提供の分子量が一万余から十数万の高分別PEを用いた (表1)。常圧での結晶化は誘導期観察と同じホットステージと偏光顕微鏡システムを用いて行い, 高圧下での結晶化は自作のダイヤモンド窓付きピストンシリンダー型高圧装置と偏光顕微鏡システムを用いて行った。

表1 M_n , M_w and molecular weight distribution of polyethylene fractions fractionated from a "mother sample".

Sample Name	$M_n/10^3$	$M_w/10^3$	M_n/M_w	$T_m^0/^\circ\text{C}$
J-PE1	13	17	1.28	138.25
J-PE2	30	34	1.15	139.5
J-PE4	50	57	1.14	140.0
J-PE5	71	81	1.14	140.2
J-PE6	99	114	1.14	140.4
J-PE7	139	163	1.17	140.6
Mother sample	47.8	116	2.42	

3. 一次核生成誘導期のメカニズム¹¹⁾

3.1 誘導期における核生成の証拠

a) 顕微鏡による誘導期観察

偏光顕微鏡観察による, 臨界核以上のサイズ (すなわち $N \geq N^*$) の核の総数密度 $\nu(N^*, t)$ の時間 (t) 変化と, 核生成速度 $I(N^*, t) = d\nu(N^*, t)/dt$ の典型例を図3に示した。顕微鏡観察による核生成速度は「 $1\mu\text{m}$ 以上のマクロな一個の単結晶は一個の臨界核が成長したものである」という古典論の仮定に基づいて行われている。臨界核がどれだか生き残りマクロな結晶となるのか? という核生成の実態も今後検証すべき課題である。

図3 (a) 臨界核以上の核の数密度 (ν_e) vs. t と (b) 核生成速度 (I) vs. t .

図4 核剤入りPE試料の「生のX線散乱強度 $I_{X_{\text{obs}}}(q, t)$ 」の時間変化。

古典論の誘導時間 τ_i の定義 (図3 a, b) から, 顕微鏡観察による誘導時間 τ_i (OM) が 160s と求められた。ここで, Frichらによる τ_i の定義は図3 aのように $\nu(N^*, t)$ の直線を外挿したものであり, Andresらの τ_i の定義は

$$\tau_i(N^*) = \int_0^\infty \{I_{st}(N^*) - I(t, N^*)\} dt / I_{st}(N^*) \quad (1)$$

である。ここで $I_{st}(N^*)$ は定常期における N^* の核の核生成速度である⁷⁾。図4からわかるように, 両者の τ_i は誤差の範囲で一致する。

核剤を添加することによって結晶数密度は $10^4 \sim 10^6$ 倍

増大させることができた。 $\tau_i(\text{OM})$ が核剤の濃度に全く依存しないことがわかったので、核剤添加により核の数密度のみが増大し、誘導期の仕組みは全く影響を受けないことが確認できた。

b) 核発生のX線の直接観察の原理

10nm オーダーの核が図2のように孤立分散しているならば、X線散乱の小角領域に核のShape factorに対応する中心散乱が観察される^{12,13}。核剤入りPE試料(PE+NA)と核剤なし試料(PE)の中心散乱強度の差をとれば、核生成の様子だけが抽出できるはずである。こうして求められた散乱強度は核の数密度に比例する。また中心散乱のGuinier Plotから核の大きさが求められる。孤立分散した核からのX線散乱強度は核の体積に比例するので、観察される核の大きさ N_{obs} は体積平均サイズ $\langle N \rangle$ の核が観察されると考えてよい。これが観察と解析の原理である。

c) 核からの積分散乱強度

核剤入りPE試料と核剤なしPE試料のある時間 t のX線散乱強度を $I_{X_{\text{obs}}}(q, t)$ とする。ここで q は散乱ベクトルである。ただし $I_{X_{\text{obs}}}(q, t)$ は入射光強度と試料量の補正をした強度である。急冷後の変化分に関する情報は、ある時間 t と急冷直後($t=0$)の散乱強度の差である「余剰散乱強度」、

$$I_{X_d}(q, t) = I_{X_{\text{obs}}}(q, t) - I_{X_{\text{obs}}}(q, 0) \quad (2)$$

によって与えられる。図4と5に $I_{X_d}(q, t)$ の時間変化を示した。中心散乱である低角度領域(q_N)の $I_{X_d}(q, t)$ は、急冷直後から $\tau_i(\text{OM})$ 迄の「誘導期」の間に、核剤入りPE試料では速やかに増大したに対し、核剤なし試料では全く増大しなかった。この事実は(以下に示す事実も総合して)「核が急冷直後から発生し、誘導期の間に数密度が急速に増大する」ことを示す直接的証拠である。

中心散乱強度の時間変化を定量化するために、 $I_{X_d}(q, t)$ の q_N 領域に関する積分強度、

$$I_X(q_N, t) = \int I_{X_d}(q, t) dq \quad (3)$$

を求めた。核剤入りPE試料の $I_X(q_N, t)_{\text{PE+NA}}$ は急冷後から急激に増大した。一方、核剤がない試料の $I_X(q_N, t)_{\text{PE}}$ は

図5 核剤なしPE試料の「生のX線散乱強度 $I_{X_{\text{obs}}}(q, t)$ 」の時間変化。

図6 核からの積分散乱強度

$$I_X(\text{Nucleus}) = I_X(q_N, t)_{\text{PE+NA}} - I_X(q_N, t)_{\text{PE}} \text{の時間変化。}$$

$\tau_i(\text{OM})$ 迄ゼロで、 $\tau_i(\text{OM})$ 以後に急激に増大した。両者の差、

$$I_X(\text{Nucleus}) = I_X(q_N, t)_{\text{PE+NA}} - I_X(q_N, t)_{\text{PE}} \quad (4)$$

が「核からの積分散乱強度」を抽出したものと見なすことができる(図6)。 $I_X(\text{Nucleus})$ は急冷後から $\tau_i(\text{OM})$ 迄は速やかに増大し、その後飽和した。よって誘導期における核生成が初めて直接観察できた。この時間変化は顕微鏡観察結果(図3b)と良く対応した。

d) 誘導時間

古典論のAndresによる τ_i の定義を拡張して、次式でSAXSによる誘導時間 $\tau_i(\text{SAXS})$ を定義しよう。

$$\tau_i(\text{SAXS}) = \int \frac{|I_{X_{\text{st}}}(\text{Nucleus}) - I_X(\text{Nucleus})|}{dt/I_{X_{\text{st}}}(\text{Nucleus})} \quad (5)$$

ここで $I_{X_{\text{st}}}(\text{Nucleus})$ は定常期における $I_X(\text{Nucleus})$ である。これを図6に適用して、

$$\tau_i(\text{SAXS}) = 3\text{min} \quad (6)$$

が求められた。ここで $\tau_i(\text{SAXS})$ と $\tau_i(\text{OM})$ の違いは不均一核生成における核剤の種類の違いによるものであり本質的な意味はない。

e) 核の慣性半径 R_g と核の大きさ

q_N における $I_{X_d}(q, t)_{\text{PE+NA}}$ のGuinier Plotから核の慣性半径(R_g)を求めた。図7に示すように R_g は時間によらない

図7 Guinier plotから得られた R_g の時間変化。

一定の大きさを示し、

$$R_g = 162\text{\AA} \quad (7)$$

が得られた。核の形が臨界核と相似形であると仮定しよう。臨界核の形は用いているPEの表面自由エネルギーなどの実測値を用いて求めると、

$$I^* : n^* = 1 : n = 20 : 1 \quad (8)$$

なる細長いラメラ状であった。この場合には $R_g = 1/2\sqrt{3}$ と近似できるので、 R_g から観察された核の平均的長さ l_{obs} が

$$l_{\text{obs}} = 560\text{\AA} \quad (9)$$

と求められた。臨界核のサイズは $l^* = 600\text{\AA}$ であるので、「生成する核のサイズは臨界核と同じ程度である」こと、すなわち

$$N_{\text{obs}} = \langle N \rangle \leq N^* \quad (10)$$

であることがわかった。

興味深いことは、 $N_{\text{obs}} = \langle N \rangle$ が時間によらないことである。 $\langle N \rangle$ はサイズ N の数核の密度分布関数 $f(N)$ を用いて求められる体積平均サイズである。したがってこの事実から、「核の数密度分布関数 $f(N)$ は、分布の形は時間によらず一定であり、 $f(N)$ の総量、すなわち“核の総数”だけが時間とともに増大する」という、誘導期における核発生に関する重要な結論が初めて得られた。

また、詳細は省略するが、 R_g が過冷却度の逆数に比例して変化することなどもわかった。 τ_i (SAXS) も過冷却度の逆数に比例して変化した。これらの事実を総合して I_X (Nucleus) が核からの散乱であることが検証できた。

3.2 積層ラメラは誘導期以降に出現する

積層ラメラの長周期に対応する中角度領域 (q_L) での散乱強度 I_X (Lamella) は、核剤の有無に関わらず τ_i (SAXS) = 3min 迄は全く観察されず、 τ_i (SAXS) 以後に観察されはじめ、時間とともに急速に増大した (図6)。 I_X (Nucleus) と I_X (Lamella) を比較からも明らかなように、この事実は「積層ラメラは誘導期が終わってから形成されはじめる」ことを示している。

核剤なしPE試料の q_N における積分強度 $I_X(q_N, t)_{\text{PE}}$ は、積層ラメラによる I_X (Lamella) と全く同じ時間変化を示した。ゆえに $I_X(q_N, t)_{\text{PE}}$ は積層ラメラのShape factorを反映した中心散乱が主であり、核生成によるものではない。したがって Akpalu らが見いだした「StageII, すなわち誘導期以降の q_N における散乱強度増大」は、彼らが考えたように一次核による散乱ではなく、積層ラメラのShape factorによる散乱である¹⁰⁾。

4. 核生成速度と成長速度の分子量依存性^{14,15)}

結晶化において分子量が重大な役割を果たしていることはよく知られた事実である。成形加工においても最適な分子量を選ばなければならない。しかしそのメカニズムはよ

くわかっていない。われわれは結晶化が分子量に依存するのは、高分子鎖のトポロジ的本性が分子量が増大するとともに著しくなるためである、という観点からメカニズム解明を行った。

定常期の核生成速度 I_{st} と成長速度 V は、拡散の確率と臨界核形成の確率という2つの拮抗する要素の積である。以下簡単のために I_{st} を I と書こう。分子量依存性は拡散と臨界核形成の何れの過程によって決定されているのか？がまず明らかにされなければならない。

結晶化の駆動力は融解自由エネルギー Δg である。 Δg は過冷却度 ΔT に比例しているの、核生成速度と成長速度は ΔT の関数、 $I(\Delta T)$ 、 $V(\Delta T)$ であり、次式で表される。

$$I(\Delta T) = I_0 \exp(-\Delta G^*_{3D}/kT) \propto D \exp(-C/\Delta T^2) \quad (11)$$

$$V(\Delta T) = V_0 \exp(-\Delta G^*_{2D}/kT) \propto D \exp(-B/\Delta T) \quad (12)$$

ただし I_0 と V_0 は拡散定数 D に比例する定数、 ΔG^*_{3D} と ΔG^*_{2D} は一次核と二次核の臨界核形成自由エネルギー、 k は Boltzmann 定数、 C 、 B は ΔG^*_{3D} と ΔG^*_{2D} に比例した定数である。

4.1 $I(\Delta T)$ と $V(\Delta T)$ との分子量依存性

典型例として、ordered phase である斜方晶に結晶化する折り畳み鎖結晶の場合の $\log I$ vs $1/\Delta T^2$ を図8に示した。全ての分子量について直線となり、直線の傾きは分子量によらず一定であり、直線は分子量の増大とともに下方へ下がった。disordered phase の場合も、成長速度の場合も全く同様な結果が得られた。直線の傾きは ΔG^* に比例し、縦軸の切片は D に比例する。よって「核生成と成長において、臨界核形成過程は分子量に依存せず、拡散過程の

図8 $\log I(\Delta T)$ vs. ΔT^{-2} の分子量依存性。

みが分子量に依存する」こと、すなわち

$$I(M) \propto I_0(M) \propto D(M) \text{ and } \Delta G^*_{3D} = \text{const.} \quad (13)$$

$$V(M) \propto V_0(M) \propto D(M) \text{ and } \Delta G^*_{2D} = \text{const.} \quad (14)$$

であることが明らかになった。

4.2 I と V の分子量に関するべき乗則(実験)

図8から求めた $I_0(M)$ と $V_0(M)$ の M 依存性を図9に示した。 I と V は M の増大とともに M のべき乗で減少した。我々はこれを「核生成速度(I)と結晶成長速度(V)の分子量(M)のべき乗則」と名付けた。べき乗則は、

$$I(M) \text{ or } V(M) \propto M^{-H} \quad (15)$$

と書けた。ここで H は定数である。

特徴的の結果として、べき H は秩序度が高い結晶相(ordered phase)で分子鎖が滑り拡散しにくい場合には大きく、秩序度が低い結晶相(disordered phase)で分子鎖が滑り拡散しやすい場合には小さいことがわかった。PEの場合、前者は通常の斜方晶であり、後者は高温高压下で見られる六方晶である。PEの結果をまとめると、核生成の場合は

$$\begin{aligned} H &= 2.4 && \text{for ordered phase (斜方晶)} \\ &= 1.0 && \text{for disordered phase (六方晶)} \end{aligned} \quad (16)$$

成長の場合は

$$\begin{aligned} H &= 1.7 && \text{for ordered phase (斜方晶)} \\ &= 0.7 && \text{for disordered phase (六方晶)} \end{aligned} \quad (17)$$

となった。これらの事実から、Hoffmanらが提唱していた「結晶成長速度の分子量依存性は、融液内での高分子鎖の拡散によって律速されている」というモデルでは説明が不可能であることが明らかになった。なぜならば、融液中の拡散が成長速度を律速しているのであれば、分子量依存性は結晶相の秩序度に関係しないからである。

我々はこれらの事実から「高分子の核生成は、融液や溶

図9 核生成速度(I)と結晶成長速度(V)の分子量(M)に関するべき乗則。

図10 核生成の模式図。高分子の核生成は、絡み合った高分子鎖が絡み合いを解き、核やラメラ結晶内をすべり拡散しながら結晶格子状の秩序構造を形成していくトポロジー的過程である。

図11 成長の模式図。高分子の成長は、結晶の下地に吸着した分子鎖が下地上と核内をすべり拡散しながら、核と融液(溶液)の界面で絡み合いを解き、二次核核へと再配列していくトポロジー的過程である。

液内で複雑に絡み合った高分子鎖が核内をすべり拡散しながら、核と融液(溶液)の界面で絡み合いを解き、結晶格子状の秩序構造である核へと再配列していくトポロジー的過程である。」という図10の核生成のトポロジー的モデルを提唱した^{14, 15)}。

全く同様に、「高分子の成長は、結晶の下地に吸着した分子鎖が下地上と核内をすべり拡散しながら、核と融液(溶液)の界面で絡み合いを解き、二次核核へと再配列していくトポロジー的過程である。」という図11の成長のトポロジー的モデルを提唱した¹⁵⁾。

これらのトポロジー的過程は分子量の増大とともに困難になるために核生成速度と成長速度は分子量増大とともに著しく減少するのである。

4.3 I と V のべき乗則の滑り拡散理論¹⁶⁾

本節の目的は、核生成速度と成長速度のべき乗則を理論的に説明するために、拡散係数が分子量に関してべき乗則になっていることを滑り拡散理論によって示すことであ

る。

a) "実効的拡散係数" D

一般に「複数の拡散過程」をひとまとめにした"実効的拡散係数" D は、

$$D = 1/\sum D_N^{-1} \quad (18)$$

である。¹⁵⁾ただし D_N は核生成を逐次反応過程とした場合の N 番目の拡散定数である。臨界核形成の拡散は融液中の拡散 D_m と、核内や界面上や下地上の滑り拡散 D_0 に大別できる。 $D_m \gg D_0$ と考えてよいので、(18)式から $D \cong D_0 = 1/\sum D_N^{-1}$ である。ただし和の範囲は1から臨界核のサイズ N^* までとれば十分である。よく知られた拡散係数の定義 $D_N \propto \exp(-\Delta E_N/kT)$ から、

$$D \cong D_0 \propto 1/\sum \exp(\Delta E_N/kT) \quad (19)$$

が得られる。

b) 滑り拡散の分子量依存性(モデル)

我々は先に核の成長とともに“絡み合い”が核の端面(fold surface)に蓄積し、その蓄積度は M の増大とともに増大する実験的事実を示した。この事実から「端面の絡み合いは“pinning効果”を示すので、分子鎖の“滑り拡散”を阻害する。ゆえに滑り拡散の“摩擦係数 κ ”は M の増大とともに増大する。」というモデルを仮定する。 κ は M の増大とともにはじめは急激に増大するが、 M が大きくなるとゆっくり増大するだろう。したがって $d\kappa \propto dM/M_n$ が仮定でき、これを解いて

$$\kappa = x \ln M \quad (20)$$

が得られる。ただし x は結晶の秩序度に関係した定数である。

c) D と l の M 依存性

滑り拡散理論の式¹⁾ $\Delta E_N = \kappa l N^\nu$ と(20)式から

$$\Delta E_N = x \ln M l N^\nu \quad (21)$$

である。ただし l は核のラメラ厚、 ν は定数である。ゆえに $\exp \Delta E_N \propto M^x l N^\nu$ となるので、(19)、(21)式から、

$$I(M) \text{ or } V(M) \propto D(M) \propto 1/\sum \exp(\Delta E_N/kT) \\ = 1/\sum M_n^x l N^\nu \quad (22)$$

が得られた。ただし $\sum$ の範囲は1から臨界核 N^* までである。

d) $I(M)$ のべき乗則(近似式)

ここで(22)式の $\sum \exp(\Delta E_N/kT)$ を、積分範囲における「最大項」である臨界核の ΔE_N^* と N の“ある幅 w ”の積で“最大項近似”すれば、 $\sum \exp(\Delta E_N/kT) \cong w \exp(\Delta E_N^*/kT)$ と書けるので、

$$I(M) \text{ or } V(M) \propto D(M) \propto M^{-H} \quad (23)$$

where $H = x l N^\nu$

というべき乗則が得られた。

4.4 理論と実験との対応

理論と実験の対応を図1に直線で示した。速度論的パラメーター値には文献1の値を用いた。理論式(23)式は、実

験で得られたべき乗則をよく説明でき、滑り拡散理論の妥当性が検証できた。

5. 核生成における絡み合いの役割とメモリー効果¹⁷⁾

核生成において絡み合いが重要な役割を果たしているという「speculation」を、我々は融液中の絡み合いの数密度(ν_e)を変えて核生成速度を観察することによって実験的に検証した。伸びきり鎖結晶(ECC)を融かした直後には ν_e は小さく、折り畳み鎖結晶(FCC)を融かした直後には ν_e は大きいであろう。ECCやFCCを融解後、短時間($\Delta t = 5\text{min}$)融液状態に保持してから等温再結晶化したところ、 l は伸びきり鎖結晶の厚さ(l)の増大とともに著しく増大した(図12)。絡み合いが単結晶の折り畳み面(端面)に存在すると仮定して $\nu_e \propto 1/l$ の増大とともに ν_e は減少している定量的関係が得られた(図12)。これらの結果から、「絡み合いの増大とともに核生成は抑制される」ことが検証できた。

結晶化挙動が「いかなる結晶をどのように融かしたか？」という過去の履歴(メモリー)によって著しく変わることは「メルト・メモリー効果」あるいは「メルト・ミステリー」と呼ばれてよく知られているが、そのメカニズムは未解決であり興味深い問題である。メルト・メモリー効果はあらゆる物質に普遍的に見られるが、高分子の場合には特に顕著である。我々はポリエチレンの折り畳み鎖結晶を融解-再結晶化した場合に、融液状態に保持するanneal時間(Δt)の増大とともに l がゆっくり減少し、一定値に飽和することを見いだした(図13)。この事実と図13の結果から ν_e と Δt の定量的関係を求めた。こうして「融解とともに融液中の絡み合いの数密度(ν_e)が増大し、熱平衡状態へと“融解緩和”する。核生成は絡み合いによって抑制される」というメルト・メモリーのトポロジメカニズムを提案できた。また、“融解緩和”の緩和時間は数時間から数日と長く、分子量の増大とともに増大することがわかった。

図12 I vs. l および $\nu_e \propto 1/l$ l は l の増大とともに増大し、 ν_e は l の増大とともに減少した。よって絡み合いの増大とともに核生成は抑制されることがわかった。

図13 I vs. Δt と v_e vs. Δt . 絡み合いがメルト緩和により増大していることを示している。

6. お わ り に

核生成誘導期において核が発生していることをはじめて直接観察によって確認した。したがって誘導期は相分離的過程ではなく、核生成過程であることが明らかになった。また、核生成速度と成長速度が分子量のべき乗則に従うことを発見し、高分子の核生成と成長が高分子鎖が絡み合いを解きながら核内や、核と融液の界面上を滑り拡散して結晶格子状へと再配列していくトポロジ的過程であることを明らかにした。以上の結果から、「高分子の結晶化メカニズムの特徴は、原子や低分子系の結晶化と共通な普遍的なメカニズムの基礎(土台)の上に、高分子特有なトポロジ的メカニズムが加わっていることである」という主張の妥当性が検証できた。

以上の研究においては、分子鎖が絡み合いを解いて滑り拡散しながら再配列する、という実体が直接見えたわけではない。今後の興味深い課題は、結晶化と融解緩和の過程において、絡み合い数密度が変化していく姿と分子鎖が滑り拡散していくようすを「直接観察と定量化」することによって、高分子結晶化におけるトポロジ的本性の実体をより明確に解明することである。また誘導期のメカニズム解明も端緒に着いたばかりである。誘導期の過冷却度依存

性と分子量依存性を明らかにすることをてがかりとして、誘導期の普遍的メカニズムと高分子特有なトポロジ的メカニズムの両面を解明することは科学にとっても工業的にも重要な課題である。

7. 謝 辞

本研究の一部は文部科学省の科学研究費補助金(特定研究B2, 基盤研究A2)によって行われました。また共同研究者である広島大学の山崎慎一氏, 綿岡勲氏, S. Ghosh氏, N.C.Das氏, 新垣元樹氏, 岡田聖香さん, 戸田昭彦氏, サンアロマー(株)の山田浩司氏, JASRIの井上勝晶氏らのご協力と, 放射光実験の便宜を与えてくださったPFとSP8の皆様と核剤を提供して下さった旭電化工業(株)のご協力に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) Hikosaka, M.: *Polymer*, **31**, 458(1990)
- 2) Hikosaka, M.: *Polymer*, **28**, 1257(1987)
- 3) Becker, V. R., Döring, W.: *Ann. d. Phys.*, **24**, 719(1935)
- 4) Turnbull, D., Fisher, J. C.: *J. Chem. Phys.*, **17**, 71(1949)
- 5) Lauritzen, J.I.Jr., Hoffman, J.D.: *J. Res. NBS*, **64A**, 73(1960)
- 6) Price, F. P. Nucleation in polymer crystallization. In: Zettlemoyer A. C.(ed) Nucleation. Marcel Dekker, Inc., New York, (1969)
- 7) Frish, H. L.: *J. Chem. Phys.*, **27**, 90(1957)
- 8) Andres, R. P., Boudart, M.: *J. Chem. Phys.*, **42**, 2057(1965)
- 9) Kashchiev, D.: *Surface Sci.*, **14**, 209(1969)
- 10) Imai, M., Mori, K., Kizukami, T., Kaji, K., Kanaya, T.: *Polymer*, **33**, 4457(1992)
- 11) Akpalur, Y. A., Amis, E. J.: *J. Chem. Phys.*, **111**, 8686(1999)
- 12) Hikosaka, M.: Submitted to *J. Macromol. Sci. Phys.*
- 13) Guinier, A.: *Theory of technic of the radiocrystallography*, (Japanese ed.), Rigaku Denki, Tokyo, (1967)
- 14) Roe, Ryong-Joon.: *Methods of X-ray and neutron scattering in polymer science*, Oxford Univ. Press, New York, (2000)
- 15) Ghosh, S.K., Hikosaka, M., Toda, A., Yamazaki, S., Yamada, K.: *Macromolecules*, in press,
- 16) Nishi, M., Hikosaka, M., Ghosh, S.K., Toda, A.: *Polymer Journal*, **31**, 749(1999)
- 17) Hikosaka, M.: 高分子討論会予稿集(2001)
- 18) Yamazaki, S., Hikosaka, M., Toda, A., Wataoka, I.: *Polymer*, in press,

*

*

*

*

*