高分子結晶の folding 構造について

田所宏行

Hiroyuki Tadokoro, 大阪大学 理学部

「高分子結晶の folding 構造がどうなっているか、すなわち、switchboard か、adjacent regular re-entry か、その折衷説をとるか」。この問題は 1980 年 Florence における IUPAC Macromolecular Symposium で Flory, Keller, Krimm らにより、1981 年 Strasbourg における同会議で Fischer, 筆者らにより論ぜられた。また 1979 年 Faraday Discussion (London) において superheating 気味の討論が行なわれている¹⁾。

1. 中性子散乱実験の登場以前

1957 年にポリエチレン (PE) について Keller, Fischer, Till の 3 人により独立に電子顕微鏡の dimension の単結晶が見いだされて以来、Peterlin, Fischer は平衡論の立場より、Hoffman, Lauritzen らは運動論の立場よりラメラの厚さがどうして決まるかの議論がなされたが、いずれも regular re-entry モデル (カット (a))²⁾ についてであった。1962 年に Flory³⁾ は幾何学的考察よりラメラより出た分子鎖は $1/2$ が元のラメラに re-entry すべきであることを示すとともに、運動論の立場より re-entry が不規則になっている switchboard モデル (カット (b)) を提案した。1968 年に Krimm ら⁴⁾ は PE (普通の PE を以下 PEH で示す) と重水素化した PE (以下 PED で示す) の混合物試料の赤外吸収スペクトルにおける CD_2 横ゆれ振動の分裂幅 (隣接する CD_2 基間の相互作用を反映する) の実測値と種々のモデルについての計算値の比較より溶液より作った試料では (110) 面に沿った regular adjacent re-entry が顕著であると報告した。Mandelkern ら⁵⁾ は PED が segregation を生ずるとの立場より反論している。

2. melt 結晶化の場合

1974 年以来、Schelten ら⁶⁾、Keller ら⁷⁾、Fischer ら⁸⁾ によって中性子散乱 (干渉性弾性散乱) の研究結果が報告された。これは PEH と PED の混合物につき、D の散乱断面積が H の散乱断面積より著しく大き

カット=(a) 規則的 folding をもつラメラ結晶
(b) switchboard 型ラメラ結晶 (Flory³⁾)

いことに注目し、PED の挙動を調べるものである。この研究には小角 (small angle neutron scattering, SANS) 中角 (intermediate, IANS), 広角 (wide, WANS) の領域が用いられる (図 1)^{9), 10)}。彼らは、melt より固化させた PEH-PED 混合物について SANS のデータにつき Zimm プロット (I^{-1} を k^2 に対してプロット, I は散乱強度, $k=q=\mu=(4\pi/\lambda) \times \sin \theta$, λ は波長 $2.4 \text{ \AA}$, θ は Bragg 角), または Guinier プロット ($\ln I$ を k^2 に対してプロット) より radius of gyration R_g を求め、 R_g が melt と固化した後とでほとんど変わらないこと、および R_g が $M^{1/2}$ (M は分子量) に比例すること (図 2) を見いだした。melt より徐冷した試料では、segregation を生ずるため (DSC でわかる)、以下急冷試料のみについて述べる。

ここで stem という語を用いるが、これはラメラの中で垂直に立ったまっすぐな分子鎖セグメントを呼ぶ。Flory ら¹¹⁾ は、 $k \leq 0.2$ の SANS の強度を種々のモデル計算で検討し、各 stem は確率 0.3 で非晶相中に escape し、0.7 は random に戻ってくる、いわゆる switchboard モデルでデータが最もよく説

田所宏行 大阪大学理学部高分子学科 (560 豊中市待兼山町 1-1) 教授・理博
昭和 26 年大阪大学理学部化学科卒。39 年より現職。
専門は高分子物理化学。
<趣味> クラシック音楽、写真、ブックアルビニスト。

Reviews on Chain Folding in Polymer Crystals

図1 中性子散乱実験で得られる散乱パターンと散乱角の関係 (Keller⁹⁾)

明されることを報告した。図3には Flory らの最近の計算結果と実測との比較を示す¹²⁾。 $\mu = k \leq 0.4$ までの領域にわたり adjacent re-entry が 0.3 より小さいことが要求される。また Flory¹¹⁾ は, undercooled polymer melt の結晶の成長について考察し(図4), 速度 G は $1 \mu\text{ms}^{-1}$, g は $10^2 \mu\text{ms}^{-1}$ よりずっと速いと考え, これに対して, 例えば $M=10^6$ の分子が regular re-entry するように再配列するには, 何重もの entanglement をほどこすためにずっと速度が遅いとし, この立場より regular re-entry を否定している。Fischer ら¹⁰⁾ は同様な考えより Erstarrungsmodell (solidification model, 図5) を提案した。melt 中で random coil conformation をしている分子鎖は, 結晶化の process で long range の diffusion や大規模の再配列をせず, R_g 一定のまま, 分子鎖セグメントの一部が伸びきりラメラ中の stem になるとする model であり, melt 状態の凍結固化が起こっているわけである。この結果は switchboard になる。また Fischer ら¹⁰⁾ は WANS の領域が segregation について有用な知見を与えることを示した。

Flory ら¹¹⁾ の見解に対して, de Gennes¹³⁾ の reptation

△, × 溶融 PE^{7), 8)}; ○ 単結晶 PE¹⁰⁾
図2 SANS(Guinier plot) より求めた PE の R_g と分子量 M_w の関係

tion (分子鎖を取巻く tube の中を分子鎖がスルスルと動く運動)の理論および Klein らの実験¹⁴⁾に基づき, Frank¹⁵⁾ および Hoffman ら¹⁶⁾ は分子鎖が adjacent re-entry するための rearrangement は十分速いものであると考えている。彼らの estimation によれば, g は Flory より一桁小さく $10 \mu\text{ms}^{-1}$ で, reptation の速度 ν はその約 50 倍であろうとされている。また Hoffman ら¹⁶⁾ は, switchboard モデルではラメラのすぐ表面の層で密度が異常に大きくなりすぎる(図6(a)) ので成り立ちえないと反論し, central cluster model を提案した。これは完全 regular と switchboard の折衷説であって, 結晶化の第1段階でからみ合いより抜けてきた分子鎖が結晶面で adjacent re-entry を行なって平均 3~7 本の stem よりなる cluster を作り, 分子鎖の残りは random walk をして他の部分で re-entry するものもあれば, 他のラメラに入るものもあり (tie chain), cilium になって残るものもある。

P_{ar} : adjacent re-entry の確率, P_{re} : 同一ラメラへの re-entry の確率 (Yoon, Flory¹²⁾). 実験データ: ● は Stamm ら¹⁰⁾, ○ は Sadler ら⁷⁾ による

図3 溶融結晶化 PE 試料における散乱関数 $F_n(\mu) = (n+1)\mu^2 I(\mu) / I(0)$

stem は紙面に垂直 (Yoon, Flory¹¹⁾)

図4 成長途中のラメラ結晶模式図

(a) melt 中, (b) 結晶中での分子鎖コンホメーション. 太線の chain sequence が結晶化過程でラメラにとりこまれる (Stamm ら¹⁰⁾)

図 5 Erstarrungsmodell

このような cluster の集まったものが, 実際の構造であるとした. Hoffman ら¹⁰⁾は, adjacent re-entry を約 65%としたこのモデルで Flory らのラメラ表面における異常密度を避けることができ (図 6 (c)), また SANS のデータを説明できるとしているが, Flory の図 3 と異なっておりまだ $h < 0.15$ までしか計算していない. Peterlin¹⁷⁾は試料の延伸, 単結晶長周期の熱処理による変化その他の現象を説明する最も都合のよいモデルとして折衷モデルをとっている.

この Hoffman らの reptation motion を考慮した adjacent cluster model に対して, Stamm¹⁸⁾ や Wignall ら¹⁹⁾は次のように反論した. (a) ラメラ界面での密度異常は, 多量の adjacent re-entry を考えなくとも, 結晶と非晶の間にある配向度をもった境界相を導入することによって避けることができる. (b) reptation motion でからみ合いから脱出し, adjacent re-entry へと分子形態を大きく再編成することは, それだけ分子鎖が大きな運動性を有していることを意味する. しかし, 同位体分子鎖どうしが集まり cluster を作る確率もその分だけ高くなるわけで, PED と PEH の不均一相分離がある程度起こると考えられる. ところが実際には, 過冷却試料では相分離は認められず, ゆっくり冷却した試料にのみ相分離が見られ, 論理的に理解しがたい. (c) 結晶格子中に PED stem の cluster が生じた時, それは PEH stem の作る規則構造を乱すことになる. その場合, 斜方晶空間対称からは禁制の (010) や (100) などの反射が散漫散乱として観測可能な強度をもって出現することが理論上考えられるが, 実際にはそのような散乱は認められない. Stamm らは^{18), 19)}, これらの事項を根拠に, solidification model を再主張した. また Sadler らは²⁰⁾, この solidification model にある程度の規則性を導入し, IANS のデータを新たに解釈しなおした. 彼らの提案したモデルは subunit model と呼ばれている (図 7). 約 5 本の stem が約 40% の確率で adjacent fold しながら一つの短い列 (subunit) を形成する. そして, これら subunit どうしは長い loose

- (a) Yoon, Flory の adjacent re-entry model ($P_{es}=0.3$, $P_{en}=0.7$).
 (b) Yoon, Flory の adjacent re-entry $r=3$ model.
 (c) central cluster model (一列に 7 stem).

図 6 結晶-結晶界面-非晶相における密度分布の計算 (Guttman ら¹⁶⁾)

loop で結ばれ, 分子全体として melt 時と同じ R_g を保っているとするモデルである. Krimm ら²¹⁾は, 最近 PED/PEH 混合の melt 結晶化試料について赤外吸収スペクトルを精密に再検討しなおし, 以前に提案した (200) adjacent folding model を廃棄するとともに, 60~70% の random re-entry に (110) 方向の 3-stem adjacent re-entry を組み合わせたモデルを提出している.

上記の考察では segregation を避けるために急冷試料のみを用い, 徐冷試料は使われていない. すなわち, かなりの過冷却状態で結晶化させた試料という特殊な試料のみについてのデータが元になっていることに注意すべきである. *ii*-ポリプロピレンやポリエチレンオキシドの場合, segregation が起こり難い点より,

(020), (110) 面に沿っての folding と loose loop.
 ●PED stem, ○PEH stem. stem は紙面に垂直に立っている

図 7 subunit model (Sadler, Harris²⁰⁾)

これらのポリマーについての研究が進みつつある。

3. 希薄溶液よりの結晶化の場合

次に希薄溶液よりの結晶化の場合について紹介する。PEH と PED の希薄溶液より析出 (70°C) した単結晶について Keller ら²²⁾ は SANS の Zimm プロットを行ない、 R_g が分子量にほとんど依存しないことを示した (図 2)。(110) 方向に沿って分子鎖 stem が一列に並べば、 R_g は分子量に大きく依存し、逆に stem 列の数が増せば、ほとんど依存しなくなる点に注目し、彼らは superfolding model を提案した。すなわち、stem を平行に並べてできる 1 枚のリボンが成長面上で他のリボンと出逢った場合、互いに折れ曲がることによって成長の道をゆずろうとする結果、リボンが折りたたまれた形になるという考え方である (図 8)。Fischer ら¹⁰⁾ は IANS データを、何枚かの sheet が重なったモデル (stacked-sheets model, 図 9) で解釈できるとした。彼らは重なった sheet 中の stem の数によって、例えば図 9(a) を 10/7/2 conformation と名付け、このモデルについて理論計算した結果が実測値とよく一致することを示した (図 9(b))。Fischer らは散乱曲線は主に crystalline stem の配列で決まり、loop が random に分布しているか regular folding かの区別はできないとしつつも、adjacent re-entry folding は少なくとも slowly crystallized single crystals では可能なように見えて考えている。Flory ら¹¹⁾ は、希薄溶液の場合には、運動論的には分子鎖が melt の場合よりも動きやすいが、結晶成長面へ着くのに分子鎖間での競争が起こり、多数の分子鎖が入り交って並ぶことになるであろうと考えている。図 10 は実測の散乱曲線と Flory らの計算結果を比較したものである。(110) 面に沿う 2 重または 3 重の superfolding のラメラは図の中と上の曲線を与えるので、散乱関数実測値の 2~3 倍になり、下に示したような stem dilution を生じたモデルが最もよい一

(110) 面に沿って ● で示された分子鎖が regular fold していく。stem は紙面に垂直に立っている

図 8 superfolding model (Sadler, Keller²²⁾)

図 9 (a) Stacked-sheets model (10/7/2), (b) 溶液結晶化 PE に対する Kratky plot, ○ 実測値, — モデル (a) についての計算結果 (Stamm ら¹⁰⁾)

致を与えると考えた。したがって、1 本の分子鎖は狭い範囲の中で re-entry するが、adjacent re-entry はまれであろうと述べている。筆者が 1980 年に Florence で Prof. Flory に直接たずねた結果は、単結晶の場合、regular adjacent re-entry は 25% 以下との答であった。Krimm ら²³⁾ は分子量の異なる 5 種の PED を用い、40 PEH/1PED のフィルムにつき赤外吸収スペクトルを測定し、 CD_2 はさみ振動の分裂幅の実測値と種々のモデルについての計算値を比較した。その結果、(110) 面および (200) 面に沿って stem 配列した構造 (一部は (110) に沿って superfold) が実測と一致

実験曲線は (a) Sadler, Keller²⁴⁾, (b) Sadler, Keller⁷⁾

図 10 PEH 単結晶マトリックス中の PED stem 配置 ($n=40$ 本) と散乱関数 $F_n(\mu)$ の関係 (Yoon, Flory¹¹⁾)

試料 No. 1. 熔融徐冷結晶化 2. 熔融急冷 3. モノフィラメント (延伸倍率 11 倍) 4. No. 3 の熱処理 5. No. 3 の延伸 (70°C, 23 倍, ヤング率 14 GPa) 6. No. 2 の冷延伸 7. 単結晶 8. No. 7 の熱処理 9. キャストフィルム 10. No. 8 の延伸 (13 倍) 11. 高圧結晶化 (5000 atm) ECC (九大: 竹村教授提供) 12. 固相法 UHMPE (28 GPa, Porter 教授) 13. 固相法 UHMPE (45 GPa, Ward 教授) 14. 固相法 UHMPE (34 GPa, Metal Box 社) 15. 溶液からの UHMPE (70 GPa, Keller 教授) 16. 溶液からの UHMPE (100 GPa, Pennings 教授) 17. 溶液からの UHMPE (120 GPa, Smith 教授)

図 11 種々の履歴をもった高密度 PE の setting angle と a 軸長の関係²⁰⁾

することを見いだした。Keller ら^{24), 25)}は PEH, PED 混合物における CD_2 はさみ振動の分裂幅 (実際上は半価幅) の検討と IANS の絶対強度の実測値が計算値の 1/2 であることより Flory の上記の stem dilution と同様なモデルを提出した。ここで中性子散乱における強度の絶対値の精度が極めて重要な役割を持つことになる。

以上、紹介した研究は目下進行中で、例えば Prof. Fischer より一昨年 6 月直接聞いたところによると、中性子散乱はちょうど 1955 年頃の X 線小角散乱と同じような程度のデータを与えているに過ぎず、ここ 2～3 年すればかなりの進歩解明が期待されるということであった。

1979 年の Faraday Discussion では、Flory, Frank, Keller, Fischer, Krimm ら、正にそうそうたる学者が一堂に会し議論が沸騰したようである。Frank¹⁹⁾の大変皮肉な発言“私はかねがね Flory の switch-board に向かってそのすべてのソケットにプラグを差し込もうと苦心している電話交換機に同情を禁じえない。なにしろ、ソケットの孔はぎっしり並んでおり、ケーブルとプラグの太さは孔の間隔に等しい。しかも彼女はケーブルを不規則につなぐために隣の孔とはできるだけつながらないように言われている。もちろん、こんなことはできはしない。私は彼女がストライキもせず 20 年間も (Flory の 1962 年の論文³⁾のことを言っている) この試みを続けていることに驚いている”。

図 12 固相法³³⁾ (a) および溶液法³⁴⁾ (b) より作成した超高弾性率 PE 試料の微細構造モデル

が、Discussion の様子を伝えていると思う。

4. 結晶構造との関連

これらの研究問題に関連して、筆者らの、種々の履歴をもつ PE 試料の X 線解析の結果²⁰⁾を図 11 に示す。setting angle (分子鎖面と bc 面とのなす角) を a 軸長に対してプロットしたものであるが、melt より作った試料 (No. 1～6) は一つの直線上にのるが、単結晶やキャストフィルムのような溶液からの未延伸試料 (No. 7～9) および高圧結晶化試料 (No. 11) はその直線より大きくずれている (ただし、キャストフィルムでも延伸後 (No. 10) は直線上にのる)。このことはラメラ厚、ラメラ表面の構造、内部ひずみなどの間の関係を反映しているものと思われる。なお、乱れのない結晶については、setting angle 対格子ひずみ e の関係を $e \rightarrow 0$ へ外挿することにより、setting angle は約 44° となる。

超高弾性率 PE (UHMPE) も話題の一つであり、本件については 1980, 1981 年の IUPAC シンポジウムで Ward, Smith, Ruland ら、筆者らによって論ぜられた。またこれに関する単行本²⁷⁾が出ている。例えば、図 11 で使用した UHMPE 試料のヤング率の値は 28 GPa から最高 120 GPa となっており、No. 5 の普通の高延伸試料のヤング率が 14 GPa であることと比べると、これらの UHMPE は結晶弾性率 (X 線回折法による実測値 235 GPa²⁸⁾, ラマン分光法による 358 GPa²⁹⁾ および 290 GPa³⁰⁾, 中性子散乱による値 329 GPa³¹⁾, 計算値 315 GPa³²⁾ に近づいていることがわかる。UHMPE には固相押出しなどの固相法と、溶液 (あるいはゲル) より得られるものがあり、今までのところ、後者の方法により高い弾性率のものが得られている。図 11 における UHMPE 試料で固相法の試料 (No. 12～14) は通常の melt からの延伸試料と同程度の a 軸長, setting angle, 格子ひずみをもつのに対し、溶液法の試料 (No. 15～17) は未延伸試料

と同程度の値をもつ。すなわち、溶液法の方が分子鎖が伸び切りながら、しかも内部ひずみや欠陥の少ない構造を作り出していることを示している。固相法および溶液法による試料に対して、それぞれ Ward⁸³⁾ (tie molecule) および Pennings⁸⁴⁾ (shish-kebab) により提出されたモデル (図12) は両者の特徴を示しているようである。

文 献

- 1) *Faraday Discuss.*, **68** (1979)
- 2) A. Keller: *Phil. Mag.*, **2**, 1171 (1957)
- 3) P.J. Flory: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2857 (1962)
- 4) M. Tasumi, S. Krimm: *J. Polym. Sci., A-2*, **6**, 995 (1968); M.I. Bank, S. Krimm: *J. Polym. Sci., A-2*, **7**, 1785 (1969)
- 5) F.C. Stehling, E. Ergos, L. Mandelkern: *Macromolecules*, **4**, 672 (1971)
- 6) J. Schelten, G.D. Wignall, D.G.H. Ballard: *Polymer*, **15**, 682 (1974); J. Schelten, D.G.H. Ballard, G.D. Wignall, G. Longman, W. Schmatz: *ibid.*, **17**, 751 (1976); D.G.H. Ballard, P. Cheshire, G.W. Longman, J. Schelten: *ibid.*, **19**, 379 (1978)
- 7) D.M. Sadler, A. Keller: *Macromolecules*, **10**, 1128 (1977)
- 8) G. Lieser, E.W. Fischer, K. Ibel: *J. Polym. Sci.*, **B13**, 39 (1975); E.W. Fischer: *Pure Appl. Chem.*, **50**, 1319 (1978)
- 9) A. Keller: *Faraday Discuss.*, **68**, 145 (1979)
- 10) M. Stamm, E.W. Fischer, M. Dettenmaiere, P. Convert: *ibid.*, **68**, 263 (1979)
- 11) D.Y. Yoon, P.J. Flory: *ibid.*, **68**, 288 (1979)
- 12) *Idem.*: *Polym. Bull.*, **4**, 693 (1981)
- 13) P.G. de Gennes: *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971); *Macromolecules*, **9**, 591 (1976)
- 14) J. Klein, B.J. Briscoe: *Proc. Roy. Soc., A*, **365**, 53 (1979)
- 15) F.C. Frank: *Faraday Discuss.*, **68**, 7 (1979)
- 16) J.D. Hoffman, C.M. Guttman, E.A. DiMarzio: *ibid.*, **68**, 177 (1979); C.M. Guttman, J.D. Hoffman, E.A. DiMarzio: *ibid.*, **68**, 297 (1979)
- 17) A. Peterlin: *Macromolecules*, **13**, 777 (1980)
- 18) M. Stamm: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 235 (1982)
- 19) G.D. Wignall, L. Mandelkern, C. Edwards, M. Glotin: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 245 (1982)
- 20) D.M. Sadler, R. Harris: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 561 (1982)
- 21) S. Krimm: *Polym. Prepr., Jpn.*, **31**, 1 (1982)
- 22) D.M. Sadler, A. Keller: *Science*, **203**, 263 (1979)
- 23) T.C. Cheam, S. Krimm: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 423 (1981)
- 24) D.M. Sadler, A. Keller: *Polymer*, **17**, 37 (1976)
- 25) S.J. Spells, D.M. Sadler, A. Keller: *Polymer*, **21**, 1121 (1980)
- 26) Y. Chatani, Y. Gotoh, Y. Ueda, H. Tadokoro: IUPAC Macromolecular Symposium Preprint, (1981) p. 871; 高分子学会予稿集, **31**, 846 (1982)
- 27) A. Cifferi, I.M. Ward: *Ultra-High Modulus Polymers*, Applied Science, London (1979)
- 28) I. Sakurada, K. Kaji: *J. Polym. Sci., C*, **31**, 57 (1970)
- 29) R.F. Schaufele, T. Shimanouchi: *J. Chem. Phys.*, **47**, 3605 (1967)
- 30) G.R. Strobl, R. Eckel: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 913 (1976)
- 31) L. Holliday, J.W. White: *Pure Appl. Chem.*, **26**, 545 (1971)
- 32) K. Tashiro, M. Kobayashi, H. Tadokoro: *Macromolecules*, **11**, 914 (1978)
- 33) G. Cappacio, I. M. Ward: *Polymer*, **15**, 233 (1974); G. Cappacio, T.A. Crompton, I.M. Ward: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 1641 (1976)
- 34) A. Zwijnenburg, A.J. Pennings: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **14**, 339 (1976); *Colloid Polym. Sci.*, **254**, 868 (1976)