高分子の結晶化機構

高分子の結晶化機構において、古典的な核生成機構のほかに、核発生直前に現れる密度ゆ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などが起こることが明らかになってきた。核発生速度と結晶成長速度の温度依存性は釣鐘型を示し、その極大値の分子量依存性には指数則が成立する。分子鎖折りたたみ結晶化における極大結晶成長速度の分子量依存性は、すべての結晶性高分子においてスケーリングすることができ、分子量の -0.5 乗で表される。

奥居徳昌

1. はじめに

高分子鎖は長く連なった巨大分子であり、融体中では自ら分子鎖がからみ合い、さらに他の分子鎖とも複雑に入り組んだ無秩序な構造をしている。このようなランダムコイル状態の高分子鎖が、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？ まず複雑に入り組んだ分子鎖集団から、1本の分子鎖が抜け出す必要があると思われる（糸ミズの集団から1匹のミズが抜け出してくるようなレプテーション運動）。あるいは、過冷却融体中で規則的な凝集構造ができる（結晶化前の誘導期）場合でも、分子鎖はお互いのから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と思われる。ランダムコイル状態から分子鎖どうしが凝集して微結晶核（1次核生成）が形成されると、この1次結晶核に分子鎖が吸着し、2次結晶核が形成され、結晶特有の形態（モルホロジー）へと成長していく。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、もっとも重要な構造制御因子となっている。本稿では、高分子の結晶化における1次核生成と結晶成長速度について最近の進歩を概観し、結晶化特性に現れる高分子性について述べる。

2. 核生成速度

核発生の時間経過を調べてみると、図1に示すようにある誘導時間後に結晶核が発現してくる。その後、核の発生数は直線的に増加し、ある飽和値に達する。核が発現する直前までの誘導時間は、逐次発生してくる核がある臨界核以上に育つまでに必要な時間である。この臨界核以上の核が定常的に発生している状況が図1の直線部分である。従来の研究では、この直線部分から得られる核発生速度と誘導時間の逆数は対応すると言われていたが、核剤効果を調べた結果、まったく異なることが明らかになった¹⁾。発生してくる全核数は、試料全体が結晶で占有される以前に（体積結晶化度約10～20%で、まだ多くの部分が非晶状態）飽和してしまう。このことは、核が発生する全サイト数が決まっており、試料中に含まれる不純物または、非晶構造のゆらぎに依存する不均一核生成である。しかし、この飽和核数は、実験条件により大きく変化し、核サイトの実態は何であるのかは不明である。このように時間とともに核数が定常的に発現してくるのが一般的であるが、試料

図1 核発生密度と未結晶化部分の時間依存性
試料, PESU; $M_p=9,150$, $T_c=20^\circ\text{C}$

OKUI, Norimasa 東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻 (152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1-S8-37)・教授, 工学博士。1973年 東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了。専門は高分子の結晶化機構, 真空蒸着重合薄膜。

Mechanism of Polymer Crystallization

を融解状態から急冷して結晶化させる場合や、一度ガラス状態にしてから温度を上昇させ結晶化させたときの核生成機構は異なると考えられる。たとえば、PETを急冷させると、まずスピノーダ的な相分離が起こり、密度の高い相から核が発生してくる場合がある²⁾。急冷した試料をガラス転移近傍でエイジングすると、一般にエンタルピー緩和を起こすが、この緩和量に比例して核発生数は増加する³⁾。また、融体からの冷却方法によっても核発生数は著しく変化する。結晶化直前における、高分子鎖のコンホメーション変化を赤外吸収スペクトルで調べると、*i*-PSの場合、ヘリックスの連鎖長が優先して増加する様子が報告されている⁴⁾。このような結晶化直前の高分子鎖のコンホメーション変化を考慮した相図が計算され、密度ゆらぎに基づくスピノーダル分解のモデルが提案されている⁵⁾。このように、過冷却融体中の非晶構造の変化に著しく核発生機構は依存することが明らかになってきた。また、結晶成長面周囲の非晶相に、ある種の構造体（ノジュール的）が形成されこの構造体が順次結晶構造に取り込まれていく様子がAFMで観察され、結晶成長面における2次核形成は不要であるというモデルも提案されている⁶⁾。さらに、核の発生速度は、結晶化に用いる試料ホルダなどの基板表面に著しく影響される。基板と高分子のぬれ性や基板上におけるエピタクシー性に核の発生速度は著しく依存する。

結晶化開始直前における非晶領域の構造変化は、配向結晶化過程において顕著に観察できる。たとえば、分子配向させた非晶PETを熱処理すると、ネマチック相からスメクチック相へさらに結晶相へ転移する様子がX線回折で観測されている⁷⁾。また、*i*-PPの配向結晶化においても、まず配向したスメクチック相が発現し、シシ構造を形成し、そのシシの周りにラメラ晶（ケバブ）が形成される様子がX線、光散乱から調べられている⁸⁾。

3. 核生成速度および結晶成長速度の温度依存性

核発生速度 (I) と結晶成長速度 (G) の温度依存性は一般的に次式のように、分子鎖の拡散 (ΔE の項) と結晶核形成 (K の項) の2つの機構で表される。

$$I = I_0 \exp[-\Delta E_1/RT - K_1 T_m^{02}/RT\Delta T^2] \quad (1)$$

$$G = G_0 \exp[-\Delta E_2/RT - K_2 T_m^0/RT\Delta T] \quad (2)$$

ここで、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、 I および G は図2に示すように釣鐘型の曲線を描き、ある温度で極大値を示す。このような極大値は、結晶化速度が著しく速い材料（たとえば、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。上式(1)、(2)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 (T_m^0) や分子の拡散項を正確に評価する必要がある。分子の拡散項

図2 核発生速度 (I) と結晶成長速度 (G) の温度依存性
試料, PESU; 分子量 $M_p=9,150$; 分子拡散の活性化エネルギーをアレニウス型 (実線) と WLF 型 (破線) を仮定した理論曲線。

は、活性化エネルギーとして（活性化エントロピーは I_0 や G_0 に含まれる）アレニウス型または WLF 型を仮定する必要がある。図2の実線と破線は拡散項をそれぞれアレニウス型と WLF 型を仮定した場合の理論曲線で、どちらも十分実験データを表現でき、どちらを用いても良い⁹⁾。ここで、成長速度の極大値前後の広い温度範囲で実験し、(2)式に基づき ΔE の項を無視せず図示すると、全結晶化温度範囲で1本の直線が得られ、明瞭なモルホロジー変化が生じてもレジーム転移のような直線の折れ曲がり観察できなくなることがある¹⁰⁾。したがって、レジーム転移を議論する場合には、十分データの整理、図示する方法を検討する必要がある。

4. 核生成速度および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。たとえば、高分子融体の粘度の分子量依存性は、から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、からみ合いが生じると分子量の3.4乗で表される。このような分子量依存性の指数則は、高分子の結晶化特性においても成立する。 G の温度依存性は釣鐘型で表されることは前節で述べたが、この釣鐘型の成長速度は分子量に著しく依存する。図3に PESU の分子量

図3 PESU における結晶成長速度の温度依存性における分子量依存性

図4 各種高分子における極大結晶成長速度 ($G_{\max}$) の分子量依存性 (M)、*i*-ポリプロピレン (*i*-PP)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリテトラメチレンシルフェニレンシロキサン (PTMPS)、ポリ乳酸 (PLLA)、ポリエチレンサクシネート (PESU)、ポリエチレンアジペート (PEAD)、*cis*-ポリブタジエン (*cis*-PBD)、*i*-ポリスチレン (*i*-PS)、*cis*-ポリイソブレン (*cis*-PIP)

依存性を示した¹¹⁾。分子量の増加とともに G は増加し、ある分子量以上 (M^*) になると、減少する。ここで、多くの高分子において、分子量依存性における指数値は統一性がなく種々の値が報告されている。これは、指数値を評価するときに、一定の結晶化温度における G の分子量依存性、または一定の過冷却度における G の分子量依存性をもとに求めていることに原因がある。ここで注意しなくてはいけないのは、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）物性を評価する必要がある。実際に G の分子量依存性を表す指数値は過冷却度依存性が著しい。そこで、結晶化特性における基準値として、理論式 (1), (2) における I_0 や G_0 がある。この I_0 や G_0 は実験では求まらないが、都合の良いことに、これらの値は極大値 ($I_{\max}$ や $G_{\max}$) と比例関係にある。そこで、極大値の実験値データを分子量に対して図示すると、図4に示すように多くの高分子において指数値は約 -0.5 で統一できる¹¹⁾。これは、溶融粘度におけるスケーリング則に匹敵する。この $G_{\max}$ における指数則は高分子鎖が折りたたまれて結晶化する場合である。低分子量領域の高分子の場合には、伸び切り鎖結晶が発現し、指数値は約 $+1$ となり、分子量の増加とともに $G_{\max}$ は増加する。 $I_{\max}$ の分子量依存性は、低分子量領域では約 -1 、高分子量領域では約 $+1$ となり¹²⁾、 $G_{\max}$ の分子量依存性とはまったく逆の傾向を示し、核生成と結晶成長では分子論的にもまったく異なった機構であることがわかる^{11), 12)}。このように $I_{\max}$ および $G_{\max}$ の分子量依存性が変化する臨界分子量

(M^*) は、高分子鎖のからみ合いが起こる臨界分子量に匹敵すると思われる。

多くの高分子では、結晶成長速度において釣鐘型の温度依存性を示す。これらのデータを基に、成長速度 (G) と極大値 ($G_{\max}$) の比をとり、さらに $G_{\max}/G_0$ の比で規格化した値を縦軸にとり、横軸に結晶化温度 (T) と極大成長速度の温度 ($T_{c \max}$) の比 ($T/T_{c \max}$) をとると、高分子種、分子量に依存しない1本のユニバーサル曲線が得られる¹¹⁾。このようなユニバーサル曲線は高分子だけでなく、他の結晶性材料（金属、無機、有機化合物）でも成立する。ここで、マスター曲線を描くことができる理由は、各種材料系において、 $G_{\max}/G_0$ の値は分子量依存性を示さず、 $T_m^0/T_{c \max}$ の値は同一材料系ではほぼ一定の値¹³⁾を示すことに基づく。言い換えると、各材料系における個性はこれらの因子に現れている。

5. おわりに

高分子物性の特性を統一的に解釈するためには、実験条件などに依存しない極限状態における物性値を用いて評価する必要がある。たとえば、溶液粘度における無限希釈粘度や、溶融粘度におけるゼロせん断粘度の分子量依存性がある。結晶化特性において、核発生速度や結晶成長速度の温度依存性に現れる極大値が極限值として用いることができることがわかった。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もとにまとめたものである。

文 献

- 1) K. Okada, *et al.*: *Polym. Prepr. Jpn.*, **53**, 708 (2004)
- 2) M. Imai, *et al.*: *Phys. Rev. B*, **52**, 12696 (1995)
- 3) 河野隆一郎ほか: 平成16年繊維学会年次大会, 1L19 (2004)
- 4) G. Matsuba, *et al.*: *Macromolecules*, **32**, 8932 (1999)
- 5) P. D. Olmsted, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 373 (1998)
- 6) G. Strobl: *Eur. Phys. J. E*, **3**, 165, (2000)
- 7) K. Fukao, *et al.*: *J. Macromol. Sci.*, **B42**, 717 (2003)
- 8) R. H. Somani, *et al.*: *J. Macromol. Sci.*, **B42**, 515 (2003)
- 9) N. Okui: *Polym. Bull.*, **23**, 111, (1990)
- 10) H. Miyaji, *et al.*: *J. Macromol. Sci.*, **B42**, 867 (2003)
- 11) S. Umemoto and N. Okui: *Polymer*, **43**, 1423 (2002)
- 12) S. Umemoto, *et al.*: *J. Macromol. Sci.*, **B42**, 421 (2003)
- 13) N. Okui: *J. Mater. Sci.*, **25**, 1623 (1990)