高分子の伸長結晶化によるナノ配向結晶生成と高性能化

彦坂正道*・岡田聖香*

1. はじめに

高分子の成形加工の科学的原理は“外場中の融液結晶化”である。外場中の融液結晶化メカニズム解明は高分子科学の重要な未解決課題である¹⁾。高分子は長いひも状分子である。巨視的なひもは引っ張れば（伸長すれば）ピンと伸び切る。ひも状分子でも同じことが起こるならば、高分子の融液構造は伸長により著しく影響を受けるだろう。したがって外場中の融液結晶化において、最も影響が大きい外場は“伸長（elongation）”である¹⁾。レオロジー理論においても McHaugh²⁾や山本三三三³⁾によって「ひもを伸び切るまで引き伸ばす効果は、伸長ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ の方がずりひずみ速度 $\dot{\gamma}$ よりも数百倍大きい」ことが示されている。

高分子融液を大きな $\dot{\epsilon}$ で引っ張ることが出来るならば、高分子は引き伸ばされて配向するだろう。融液が“等方融液（isotropic melt, im と略記）”から“配向融液（oriented melt, om と略記）”に変われば、結晶化は著しく加速されるだろう¹⁾。結晶化が加速されれば、結晶化度が高くなり、高分子材料は高性能化することが期待される。

以上の推論から、我々は“融液伸長結晶化”を活用した“融液伸長成形加工法”は高分子材料の高性能化に有効であると考えた。しかし、これまで“バルク融液”を大きな $\dot{\epsilon}$ で伸長することは困難だったために、バルク融液伸長結晶化研究はなく、“融液伸長成形加工法”も開発されていなかった。

我々は最近、高分子の融液伸長結晶化を試み、大きな $\dot{\epsilon}$ における伸長結晶化に成功した^{4),5)}。その結果、高分子材料を高性能化出来る展望が開けてきた。我々は成形加工には素人であるが、融液伸長成形機開発に取り組んできた^{4),5)}。

本解説の目的は、融液伸長結晶化と融液伸長成形加工法の現状を明らかにすることである。我々は、成形加工のプロの皆様が融液伸長成形法に関心を持って下さって、高分子材料の高性能化の道を切り開いて下さる手がかりになることを祈って本解説を執筆した。

我々は2010年に isotactic polypropylene, iPP のバルク過冷却融液を“押しつぶすこと（compression）”によ

て、大きな伸長ひずみ速($\dot{\epsilon}$)で融液を伸長することに成功した(図1)⁴⁾。ここで、過冷却融液とは平衡融点 T_m^0 よりも低い温度の融液である。iPP をある“臨界伸長ひずみ速度($\dot{\epsilon}^*$)”以上で伸長結晶化すると、“ナノ配向結晶(nano-oriented crystals, 以下 NOC と略称)”と名付けた新形態が生成することを発見した⁴⁾。NOC の模式図を図2(A)に示した。伸長方向を→(machine direction, MD)で示した。図2(B)には従来型形態である“折りたたみ鎖結晶”を比較のために示した。

iPP では $\dot{\epsilon}^*=2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ であった。NOC は結晶化度が0.9以上で高く、伸長方向(MD)の引張強度が金属並みで耐熱性や耐寒性が高く透明性も高い等の高性能を示した。

本稿ではバルク融液伸長結晶化による NOC 成形法と iPP の NOC の構造・形態と NOC 生成メカニズム、および高性能化について解説する。

図1 押しつぶしによる伸長結晶化の原理図。(A)押しつぶし前、(B)押しつぶし後

図2 結晶形態の模式図。(A)新形態のナノ配向結晶(NOC), (B)従来型形態の“折りたたみ鎖結晶”(広島大学, 戸田昭彦教授提供)

* Hikosaka, Masamichi/Okada, Kiyoka
広島大学大学院総合科学研究科
東広島市鏡山 1-7-1 (〒739-8521)
hikosaka@hiroshima-u.ac.jp
2014.4.24 受理

2. 静置場での高分子結晶化：滑り拡散理論^{6),7)}

外場がかからない“静置場 (Quiescent)”での高分子結晶化メカニズム解明は、高分子の本性がいかに結晶化を支配しているか？を明確にした。よって伸長結晶化メカニズム解明の前提として重要なので静置場での結晶化を総括しておく。

高分子の結晶化メカニズム解明は、1957年にKellerが高分子特有な結晶形態である“折りたたみ鎖結晶 (folded chain crystals, FCCs)”を発見してから世界的なトピックスとなった⁸⁾。トピックスとなった理由は、「何故ひも状分子は折りたたんで薄板状に結晶化するのか？」という謎が、人間の科学的な好奇心を掻き立てたからである。1960年にLauritzen and Hoffmanは「速度論的な理由から折りたたみが生じる。いったん折りたたみが始まると、その後は同じ長さで折りたたみが繰り返される」という理論を提唱した⁹⁾。Lauritzen and Hoffman理論は広く受け入れられた。しかし「同じ長さで折りたたみが繰り返される」という想定は“先験的仮定 (a-priory hypothesis)”であった。よって折りたたみの起源は解明出来なかった。

彦坂は1987年に「高分子の結晶化メカニズムは、無機と同じ、物質に依らない普遍的結晶化理論¹⁰⁾に、高分子鎖の“絡み合い (entanglement)”や“滑り拡散 (sliding diffusion)”等の“トポロジ的本性”を加味することにより説明出来る」という“滑り拡散理論 (sliding diffusion theory)”を提唱した (図3)^{6),7)}。同理論は、永年解明出来なかった折りたたみ鎖結晶 (folded chain crystals, FCCs, 図2(B))と伸び切り鎖結晶 (extended chain crystals, ECCs)の起源や、高分子に特有な結晶化挙動等を、滑り拡散の難易により統一的に説明した。滑り拡散の結晶化における重要性は、Rastogiらの実験¹¹⁾やYamamoto¹²⁾やLacevicら¹³⁾のシミュレーション等により検証された。彦坂の滑り拡散理論はLauritzen and Hoffman理論の限界であった先験的仮定は不要であった。

原子や低分子や球状タンパク質 (= 粒子) 等の結晶化においては、原子・分子・粒子等が各自独立に動けるので、格子状に配置するのは容易である (図4(A))。しかし、長いひも状高分子の結晶化の場合には“ひも”の“トポロジ的本性”が加わるので、格子状に配置するのは容易ではない (図4(B))。

静置場における等方融液(im)中では、高分子はガウス

図3 高分子融液からの核生成の模式図。高分子鎖は、絡み合いを解き、鎖軸に沿って滑り拡散しながら核生成し、成長する。ここで D_{slid} は滑り拡散定数

鎖またはランダムコイルと呼ばれる糸毬状の形態をとっている。高分子鎖は融液中で互いに絡み合っている。絡み合い (entanglement) は各高分子種固有の数密度で存在している (その理由は解明されていない)。絡み合いはサイズが1 nm 弱と大きいために、結晶格子の中に組み込まれることはできない。よって、高分子の結晶化過程では、「高分子が蛇のように鎖軸に沿って“滑り拡散”しながら絡み合いを解いたり排斥したりしつつ、結晶格子の上に整然と配列」して核を生成していかなければならない。以上が滑り拡散理論の核心である。結晶化過程で絡み合いを無くすことは困難なので、大部分の絡み合いは残される。よって、通常の高分子結晶化においては、大量に残った絡み合いや結晶格子中に含まれなかった高分子鎖の一部 (ループ状折りたたみ鎖やタイ分子鎖) 等が、微結晶間に「非晶」として残る。そのため、結晶化度 (χ_c) が約0.5と小さい。多くの高分子固体では、折りたたみ鎖結晶と非晶が交互に積層した「積層ラメラ構造」をとる。さらに最近、戸田らが解明したように、ラメラが非平衡な界面不安定性が原因で分岐を繰り返し、球晶という形態を示す¹⁴⁾。よって高分子固体材料では、ラメラ間や球晶間の非晶が原因となって、強度や耐熱性などの性能が金属等に比べて著しく低い。

3. 融液伸長：伸長ひずみ速度の定式化

本研究の結果、融液伸長結晶化を支配している変数は、伸長ひずみ量 (ϵ) ではなく、伸長ひずみ速度 ($\dot{\epsilon}$) であることがわかった。よって $\dot{\epsilon}$ を定式化した⁴⁾。直方体をつぶすことによりサイズ ($2X_0, 2Y_0, 2Z_0$) から ($2X, 2Y_0, 2Z$) に一次元伸長した場合 (図1) を考える。一次元伸長は過冷却融液を巾が一定 ($2Y_0$) のチャンネルに入れて押しつぶすことに相当する。伸長方向 (MD) の $\dot{\epsilon}$ は

$$\dot{\epsilon} \equiv (1/X) \cdot (dX/dt) \quad (1)$$

で定義される¹⁵⁾。ここで t は時間である。押しつぶす速度を v として

$$v = -d(2Z)/dt \quad (2)$$

と、質量保存則から

$$X_0 Y_0 Z_0 = XY_0 Z \quad (3)$$

図4 結晶化の比較。(A)原子や低分子等の球状粒子の場合、(B)ひも状高分子の場合：滑り拡散が不可欠である

を用いて、次式が得られた。

$$\dot{\epsilon} = v/2Z \quad \text{for 一次元伸長} \quad (4a)$$

丸棒状試料をディスク状につぶすような二次元伸長についても同様な考察から、 $\dot{\epsilon}$ は次式で与えられる。

$$\dot{\epsilon} = v/4Z \quad \text{for 二次元伸長} \quad (4b)$$

ロール成形機の場合も上記と同様な手続きにより $\dot{\epsilon}$ を定式化し、次式を得た⁴⁾。

$$\dot{\epsilon} = CV/\sqrt{L} \quad (5)$$

ここで C は定数、 V はロール周速、 L は成形物の厚さである。以上の定式化から、押しつぶす速度と厚さを変えることにより $\dot{\epsilon}$ を変えることができることがわかる。

4. 融液伸長結晶化と解析

本解説では典型的高分子である iPP について述べる。試料には市販の iPP (重量平均分子量 $M_w = 34 \times 10^4$, 分散指数 $M_w/M_n = 8 \sim 30$, 立体規則性 $\text{mmmm} = 0.98$) を用いた。ここで M_n は数平均分子量である。

伸長結晶化はロール型圧延伸長成形機と押しつぶし型伸長結晶化装置を開発して行った (図 5)。ロール型圧延伸長成形機は、押出成形機と融液冷却機 (melt cooler) と対向ロール成形機から構成した。融液冷却機は本研究で初めて開発した独特な装置である。

iPP を $T_m^0 = 187^\circ\text{C}$ よりも約 20 K 以上高温の溶融温度 T_{max} で十分に融かした。その後融液を結晶化温度 (T_c) まで冷却してバルク状過冷却融液にしてから圧延伸長または押しつぶして伸長結晶化し、バルクシート状試料を得た (図 6)。 T_c は $150 \sim 172^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 0 \sim 2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ とした。ロール成形の場合には、ロールへ供給する融液温度とロールの温度を T_c に保持した。押しつぶし型伸長結晶化装置の場合には、融液温度を温度ジャンプにより T_{max} から T_c に変化させた。

図5 ロール型圧延伸長成形機の原理図

図6 伸長結晶化における温度行程図。結晶化温度になった過冷却融液をつぶして結晶化させる

結晶化の直接観察は、押しつぶし型伸長結晶化装置と CCD カメラ (QImaging, QICAM) または超高速度 CCD カメラ (NAC Image Technology Inc., Memrecam fx K 5) 付きの偏光顕微鏡 (Olympus, BX 51 N-33 P-OC) システムを組み合わせで行った。成形物の構造・形態は高輝度光科学研究センター (JASRI, SPring-8) の X 線小角散乱 (SAXS) と X 線広角散乱 (WAXS) と偏光顕微鏡、電子顕微鏡 (TEM, JEOL, JEM 1200 EX) で観察した。試料構造の異方性を明らかにするために、押しつぶし方向の “through”, 伸長方向に平行な “end”, および through と end にそれぞれ垂直な “edge” の 3 方向から観察した。

NOC 生成メカニズム解明のために、 $\dot{\epsilon}^*$ の過冷却度 ΔT 依存性を観察した。ここで $\Delta T = T_m^0 - T_c$ である。配向融液中の平衡融点 (T_m^0) は「NOC サイズ d が T_c 増大とともに発散する温度」と定義して X 線的に決定した⁵⁾。 $\dot{\epsilon}^*$ の判定は SAXS・WAXS と偏光顕微鏡観察により行った。

結晶化度 (χ_c) は密度法により次式で決定した。

$$\chi_c \equiv (\rho_c/\rho) \cdot [(\rho - \rho_a)/(\rho_c - \rho_a)] \quad (6)$$

ここで、 ρ_c は PP の α_2 晶の密度 ($\rho_c = 0.946 \text{ g/cm}^3$), ρ_a は非晶の密度 ($\rho_a = 0.852 \text{ g/cm}^3$), ρ は試料の密度である¹⁶⁾。密度は、He ガスを用いた体積精密測定装置 (島津製作所, AccuPyc 1340) と精密天秤により、0.1% 以下の精度で測定した。ただし NOC の非晶は FCC の非晶とは構造が同じである保証は無い。よって求めた χ_c は単なる参考値と考えるべきである。

引張強度 σ_B やヤング率 E は万能引張試験機 (島津製作所, Autograph AG-1 k NIS) で評価した。耐熱温度 T_h は、光学顕微鏡とホットステージ (Linkam, L-600 A) で昇温した時の試料サイズ変化が、室温の時のサイズと比べて絶対値で 3% 以上となる温度により決定した。

5. ナノ配向結晶 (NOC) の形態と構造⁴⁾

5.1 NOC の発見

$\dot{\epsilon}$ の増大とともに $\dot{\epsilon} = 2 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ を境にして、結晶形態が球晶から、顕微鏡の分解能を超えた NOC へと一変し、NOC が発見された (図 7)。NOC の構造的証拠は、5.3 で示す。球晶は“積層ラメラ”結晶があらゆる方位に集合して出来た結晶体である。よって高分子鎖は無配向である。対して、新規 NOC は明確な屈折率の異方性 (Retardation) を示したので、高分子鎖が伸長方向に高配向していることがわかった。

結晶の直径 (d) は、静置場 (Q, $\dot{\epsilon} = 0 \text{ s}^{-1}$) では数百 μm と粗大であった。 $\dot{\epsilon}$ の増大とともに d は数十 μm に減少したが、 $\dot{\epsilon} > 2 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ までほぼ一定であった。 $\dot{\epsilon} > 2 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ の

図7 ナノ配向結晶 (NOC) の結晶化を直接観察した偏光顕微鏡写真

d は後で示すように、数十 nm へと激減した。

光学顕微鏡により結晶化誘導時間(τ_i)の観察した結果を、図 8 に示す。 τ_i は $\dot{\epsilon}$ の増大とともに、球晶では 1 時間弱だったものが、 $\dot{\epsilon}=2 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ を境にして NOC では 1 ms 以下へと百万分の一以下に激減した。“以下”とした理由は、超高速度カメラの時間分解能が 1 ms だったからである。これより、核生成速度が $\dot{\epsilon}=2 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ を境にして百万倍増大したことがわかった。固化終了時間も、数時間から数 ms へと激減した。

以上の事実と、以下に示す X 線や TEM による構造変化や物性の不連続的变化を総合して、 $\dot{\epsilon}$ が増大すると結晶化メカニズムと生成した結晶の形態・構造・物性が球晶から NOC へと一変する「臨界伸長ひずみ速度($\dot{\epsilon}^*$)」が存在すると結論できた。 $\dot{\epsilon}^*$ は観察結果から

$$\dot{\epsilon}^* = 2 \times 10^2 \text{ s}^{-1} \quad (7)$$

と決定できた。本稿では $\dot{\epsilon}^*$ 以上の $\dot{\epsilon}$ とその生成物を $\dot{\epsilon}(L)$ 、 $\dot{\epsilon}^*$ 以下の $\dot{\epsilon}$ とその生成物を $\dot{\epsilon}(S)$ と名付ける。 $\dot{\epsilon}^*$ は T_c 増大とともに約 10^2 から $6 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ へと増大した (図 9)。145℃ 以下では球晶が生成した。

5.2 NOC の結晶化度⁴⁾

質量(M)と体積(V)から、 $\dot{\epsilon}(L)$ の ρ は

$$\rho = M/V = 0.94 \text{ g/cm}^3 \quad (8)$$

であった。よって $\dot{\epsilon}(L)$ の χ_c は、

$$\chi_c = 0.92 \pm 0.02 \text{ for } \dot{\epsilon}(L) \quad (9)$$

図 8 伸長ひずみ速度($\dot{\epsilon}$)に対する結晶化誘導時間(τ_i)のプロット。偏光顕微鏡で観察。臨界の伸長ひずみ速度($\dot{\epsilon}^*$)で不連続的に減少した

図 9 結晶化温度(T_c)に対する臨界の伸長ひずみ速度($\dot{\epsilon}^*$)のプロット

を得た。PP は通常 $\chi_c < 0.7$ なので、非常に高い結晶化度であった。

5.3 NOC の X 線の証拠と構造⁴⁾

図 10 に X 線散乱パターンの典型例を示す。 $\dot{\epsilon}(L)$ の SAXS パターンは、伸長方向に配向した 2 点像を示した (図 10(A)–(C))。SAXS パターンの 2 点像を用い、NOC のナノ結晶サイズ(d)を $d \cong 2\pi/q_d(10)$ で決めた⁴⁾。ここで q は散乱ベクトルで、 $2q_d = 2$ 点像間の距離(11)である。X 線散乱理論による解析から、NOC が伸長方向に配向していることが結論できた。これより NOC の証拠を得た。NOC のサイズ d は、 $d = 26 \text{ nm} \pm \text{数 nm}$ であった。Through, edge, end の三方向の SAXS 観察から、微結晶はほぼ球体であることがわかった。赤道方向に広がっているストリークは、伸長方向に一次元的な NOC の連鎖が孤立して存在していることを示している。

$\dot{\epsilon}(S)$ の SAXS パターンは、よく知られた無配向の長周期パターンを示した。長周期は 15 nm であり、通常の積層ラメラ構造 (球晶) であることが確認できた。

$\dot{\epsilon}(L)$ の through と edge の WAXS パターンは、高分子鎖が伸長方向に高配向した典型的な繊維パターンを示した (図 11(A), (B))。配向度を配向関数(f_c)で評価した。 f_c の式を以下に示す。

$$f_c = \langle 3 \cos^2 \beta - 1 \rangle / 2 \quad (12)$$

$$\langle 3 \cos^2 \beta - 1 \rangle = \int_0^\pi (3 \cos^2 \beta - 1) I_X(\beta) d\beta / \int_0^\pi I_X(\beta) d\beta \quad (13)$$

ここで、 β は偏角、 $I_X(\beta)$ はある β での WAXS 強度である。図 11(A) または (B) の 040 反射に関して、式(12)と(13)を用いた結果、0.9 以上であった。また 231 と $\bar{1}61$ 反射が明確に見えたので、結晶構造は高秩序度相 (α_2 晶) であることがわかった。また、end のパターンは無配向であった (図 11(C))。

$\dot{\epsilon}(S)$ の WAXS パターンは典型的なデバイ・シェラーリ

図 10 ナノ配向結晶(NOC)の SAXS パターン。(A) through-view, (B) edge-view, (C) end-view

図 11 ナノ配向結晶(NOC)の WAXS パターン。(A) through-view, (B) edge-view, (C) end-view

ングを示したので、高分子鎖は無配向であった。また結晶構造は低秩序度相(α_1 晶)であった。

以上の結果から明らかになった NOC の構造を、図 2(A) に模式的に示した。直径 20~30 nm の球状 NOC が伸長方向(MD)に配列し、一次元的に NOC 連鎖を形成している。また NOC 内の部分分子鎖(stem)も伸長方向に配向している。集まった一次元的 NOC 連鎖同士は互いの位置相関が弱いながらも密に詰まった構造をとっていた。

6. NOC 生成メカニズム⁵⁾

6.1 均一核生成である証拠

結晶のサイズ d は数十 μm から 20~30 nm へと、 $\dot{\epsilon}^*$ を境にして千分の一に不連続に減少した (図 12)。結晶の数密度(ν)を $\nu = d^{-3}$ から求め、同図にプロットした。一つの球晶または NOC は、一つの核から成長したと考えられるので、 ν は核の数密度とも対応する。よって $\dot{\epsilon}^*$ を境にして、 ν が 10^9 倍も不連続的に増大した。

不均一核生成の場合には、 ν は“核剤として活性な不純物”の数に対応する。ところで、 $\dot{\epsilon}^*$ の増大によって核剤の不純物の数密度が不連続に 10^9 倍増大することはあり得ない。よって論理的に考えて、NOC 内に核剤の不純物が含まれている確率は、無視できるほど小さい。この考え方は Turnbull の droplet 系による均一核生成の実験原理と同様である¹⁷⁾。よって「NOC は均一核生成によって生成した」と結論できる。 ν の不連続的増大は、核生成が不均一から均一核生成に変わったことの実験的証拠である。5.1 の τ_1 が 1 ms 以下と小さく、瞬時に固化が終了したという事実も、均一核生成の特徴をよくあらわしている。

6.2 NOC 生成の連鎖反応モデル

なぜ、高分子でバルク融液からの均一核生成が実現できたのか？バルク融液が伸長により“バルクの配向融液”へと変化したと仮定しよう。臨界核生成の自由エネルギーは、配向融液中の方が等方融液中よりも著しく小さい。よって、核剤の不純物の助けを借りずに、あらゆる場所で自発的に無数の核が生成する「均一核生成」に変わる。配向融液中では、成長を律速する臨界二次核生成自由エネルギーも著しく小さくなるので、核は急速に成長して直ちに互いにぶつかりあい、NOC が生成する (図 13)。

しかし、レオロジー的に考えると、 $\dot{\epsilon}^*$ が 10^2s^{-1} のオーダーではバルク融液全体が配向融液へと変化するとは考えられ

ない^{2),3)}。したがって上記の仮定は正しくない。我々はバルク融液が伸長により“局所配向融液”へと変化したと考えることにした。

以上の考察から、我々は下記のような NOC 生成の“連鎖反応モデル”を提唱した (図 13)¹⁾。伸長により絡み合い点間距離の短い分子鎖が伸長・配向し、“局所配向融液”が発生する (図 14(A))²⁾。配向融液内では、核生成理論から核生成が加速される。3) 核と絡み合い点または核の間の分子鎖が伸長配向し、局所配向融液が発生する (図 14(B))⁴⁾。配向融液中に発生する核の数密度がある臨界以上に増大する場合には 2) 核生成と 3) 配向融液発生が連鎖反動的に起こり、雪崩を打って核が生成・成長する結果、NOC が生成する。

連鎖反応モデルで最も重要な律速段階は核生成である。よって、NOC 生成が核生成律速であることを以下の手続きにより検証した。NOC の $I(\Delta T)$ が古典的核生成理論 (classical nucleation theory, CNT) の予言 $I \propto \exp(-C/\Delta T^2)$ (14)¹⁰⁾ を満たすならば NOC 生成が核生成律速型であることが実証できる。ここで C は定数。しかし、 I を直接観察することは困難であった。よって本研究では $\dot{\epsilon}^*$ と I の関係を定式化し、 $\dot{\epsilon}^*$ の過冷却度 ΔT 依存性 (図 9) から I の ΔT 依存性を求めた。

連鎖反応モデルから、NOC の数密度 $\nu_{\text{NOC}}(\dot{\epsilon})$ は CNT の I の定義を用いて $\nu_{\text{NOC}}(\dot{\epsilon}) \equiv I \cdot \nu_{\text{om}}(\dot{\epsilon})$ (15) で与えられる。ただし $\nu_{\text{om}}(\dot{\epsilon})$ は配向融液の数密度である。 $\nu_{\text{om}}(\dot{\epsilon})$ の物理的意味は分率なので、100% 配向した場合を 1 に規格化した。NOC が生成する条件は、「 $\dot{\epsilon}^* > \dot{\epsilon}$ の時に、NOC がある臨界の数密度 ($\nu_{\text{NOC}}^*(\dot{\epsilon}^*)$ と書く) 以上発生するために構造が固定されて、エントロピー緩和でランダムコイルに戻ることが阻止されること」である。これを式で表すと、 $\nu_{\text{NOC}}(\dot{\epsilon}) \geq \nu_{\text{NOC}}^*$

図 13 ナノ配向結晶(NOC)生成における“連鎖反応モデル”の模式図

図 12 伸長ひずみ速度($\dot{\epsilon}$)に対する結晶サイズ(d , $\circ$)と結晶の数密度(ν , $\blacktriangle$)のプロット。臨界の伸長ひずみ速度($\dot{\epsilon}^*$)で不連続的に変化した

図 14 高分子鎖の部分的な伸長による局所的配向融液生成の模式図。(A)絡み合い点間での伸長の場合、(B)絡み合い点と核による伸長の場合

($\dot{\varepsilon}^*$)(16)である。McHugh の理論²⁾を用いて、 $\nu_{om}(\dot{\varepsilon}) \cong a\dot{\varepsilon} - b$ for $\dot{\varepsilon} \cong \dot{\varepsilon}^*$ (17)と近似する (図 15)。ただし a, b は定数。式 (14)–(17)から $\dot{\varepsilon}^*$ と I の関係式 $I/A \cong 1/(\dot{\varepsilon}^* - B)$ (18)が得られた。ここで A, B は定数である。

次節 6.3 により $T_m^0(om)$ を決定して ΔT を求めた。図 9 を式(18)で I を再プロットした (図 16) ところ、 $\ln I$ vs. ΔT^{-2} が直線になったので、式(14)を満足した。よって NOC 生成が核生成律速型であることが実証できた。

6.3 配向融液中の平衡融点

配向融液中の $T_m^0(om)$ はこれまで決定された例がない。結晶化研究には ΔT が不可欠なので T_m^0 決定は重要な課題である。熱力学から

$$T_m^0 = \Delta H / \Delta S \quad (19)$$

である。ここで ΔH は融解のエンタルピー、 ΔS は融解のエントロピーである。配向融液中の等方融液中とで比較すると、 ΔH はあまり変わらないが、 ΔS は著しく小さくなる。よって $T_m^0(om) > T_m^0(im)$ (20)である (図 17(A))。故に $\Delta T(om) > \Delta T(im)$ (21)なので、結晶化の駆動力である融解の化学ポテンシャル Δg についても $\Delta g(om) > \Delta g(im)$ (22)となる。これも NOC 生成が加速される理由である。

古典論より、臨界核のサイズ (d^*) は $d^* \propto 1/\Delta T$ (23)である。NOC のサイズ d は $d \geq d^*$ (24)でなければならない¹⁰⁾。式(10)、(23)と(24)より $\lim_{\Delta T \rightarrow 0} q_d = 0$ (25)を得る。NOC の SAXS の二点像から得られた q_d を外挿して 0 になる T_c が $T_m^0(om)$ であるので、図 17(B)から $T_m^0(om) \cong 2 \times 10^2$ °C(26)を得た。 $T_m^0(im) = 187$ °C である。ゆえに平衡融点が 13 K も増大することが分かった。

図 15 伸長ひずみ速度($\dot{\varepsilon}$)に対する配向融液の数密度(ν_{om})の模式図。McHugh の図²⁾を参照した

図 16 過冷却度(ΔT^{-2})に対する核生成速度(I)のプロット。直線になったので、ナノ配向結晶(NOC)が核生成律速であることが検証できた

7. NOC の高性能化とその起源

7.1 NOC の高性能化

ナノ配向結晶の伸長方向(MD)における引張破断強度(σ_B)は、コンポジットを除く高分子シートとしては最大級の 230 MPa を示した (図 18)。 σ_B を比重 ρ で割った比強度 ($\sigma_s = \sigma_B/\rho = 220$ MPa) は自動車用鉄鋼の数倍なので、重量あたりで比較すると鉄鋼の数倍の高性能を示した。

耐熱温度(T_h)は実測融点 ($T_m \cong 178$ °C) 近傍の 170°C 以上を示した (図 19)。従来の延伸 PP の耐熱温度は 120°C なので、50°C 以上も高くなった。ここで、スーパーエンブラの耐熱温度の条件は 150°C 以上である。NOC は、汎用プラスチックの PP を原料としながらも、スーパーエンブラの条件を満足する高耐熱性が得られた。

さらに、NOC はナノ構造体なので可視光を散乱しない。

図 17 配向融液(om)の平衡融点(T_m^0)の決定。(A)温度(T)に対する化学ポテンシャル(g)の模式図。“im”は等方融液を示す。(B)結晶化温度(T_c)に対する NOC の 2 点像の散乱ベクトル(q_d)のプロットと、 $T_m^0(om)$ の決定

図 18 ひずみ(ε)に対する MD の応力(σ)のプロット。 σ_B は引張破断応力

図 19 温度(T)に対する規格化した試料サイズ(l/l_0)のプロット。 l と l_0 は T と室温におけるサイズ

透明性を示すプラスチックには、コンビニエンスストアなどで扱われている弁当箱の蓋によく使用されているポリスチレン (Polystyrene, PS) が知られている。また PP の透明化には、一般的に透明化核剤を添加することによって実現されているが高価である。対して NOC は、核剤の添加をすることなく、PS と同等以上の高い透明性を示した。

7.2 NOC の高性能の起源：鎧モデル

本研究に用いた高分子鎖の一本を完全に引き伸ばしたと仮定して M_n から長さを計算すると約 $2\ \mu\text{m}$ である。一方、NOC の直径は約 $20\sim 30\ \text{nm}$ である。よって、一本の高分子鎖は図 2(A) に示すように約百回 NOC を貫通し、結びつけていることになる。この構造が鎧に似ていることから、我々は“鎧モデル”と名付けた。

NOC は χ_c が 0.9 と非常に高いので、NOC 界面に、分子鎖の絡み合いやタイ分子鎖が押し込められて“高密度絡み合いネットワーク”が発生していると考えられる。これは、過冷却融液の押しつぶしによって高分子鎖が伸長して配向融液になり、無数の核が生成し、分子鎖が絡み合いを解く間もなく急速に成長したために、NOC 界面に高密度の絡み合いが追いやられた結果であろう。

以上のように NOC が共有結合分子鎖によって三次元的につながった“鎧モデル構造”をとり、高密度絡み合いネットワーク構造をとっているために、NOC は高強度・高耐熱性などの高性能を示すのであろう。NOC の高密度絡み合いネットワークは、Frank が予言した高密度転位ネットワークと同様の働きをして高性能化していると考えられる¹⁸⁾。Frank の予言は、現在では金属等のナノテクノロジーにおいてホール・ペッチの法則 $\sigma_B \propto 1/\sqrt{d}$ (27) としてよく知られている¹⁹⁾。ここで d は微結晶サイズである。

8. ま と め

我々は高分子のバルクな過冷却融液を“押しつぶす”ことにより伸長結晶化に成功した。ある臨界の伸長ひずみ速度以上で伸長結晶化させると、融液が局所配向融液に変化して、形態が従来良く知られている球晶からナノメートルサイズの新形態・ナノ配向結晶 (Nano-oriented crystals, NOC) に一変することを発見した。NOC 生成の速度論的

研究から、NOC 生成が核生成律速型であることを実証し、NOC 生成の“連鎖反応モデル”の妥当性を検証した。NOC は伸長方向の比強度 (重量当たりの引張強度) が鉄鋼の数倍で、高耐熱性・高透明性を示す“高性能高分子材料”であることがわかった。高性能の起源は、NOC の“鎧モデル”によって説明できた。現在、高分子種に依らない“NOC 生成の普遍性”の検証を進めている。高性能・高機能な高分子材料創製によって、省資源・省エネルギー型の持続型社会作りに貢献するのが夢である。

謝 辞

本稿の研究の放射光実験は JASRI/SPRING-8 の BL 03 XU および BL 40 B 2 で行った。共同研究者の皆さまのご協力に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) Okada, K. and Hikosaka, M.: *Handbook of Polymer Crystallization* (ed. Piorkowska, E. and Rutledge, G. C.) Ch. 4 (John Wiley & Sons, Inc., 2013)
- 2) McHugh, J. A.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **19**, 125 (1975)
- 3) 呉祐吉, 松沢秀二, 山浦和男: 流動による高分子の結晶化, 高分子刊行会, 369 (1980)
- 4) Okada, K., Washiyama, J., Watanabe, K., Sasaki, S., Masunaga, H. and Hikosaka, M.: *Polym. J.*, **42**, 464 (2010)
- 5) Okada, K., Tagashira, K., Sakai, K., Masunaga, H. and Hikosaka, M.: *Polymer J.*, **45**, 70 (2013)
- 6) Hikosaka, M.: *Polymer*, **28**, 1257 (1987)
- 7) Hikosaka, M.: *Polymer*, **31**, 458 (1990)
- 8) Keller, A.: *Phys. Mag.*, **2**, 1171 (1957)
- 9) Lauritzen, J. I., Jr. and Hoffman, J. D.: *J. Res. Nat. Bur. Std., A. Phys. Chem.*, **64 A**, 73 (1960)
- 10) Price, F. P.: *Nucleation*, Marcel Dekker, Ch. 8 (1969)
- 11) Rastogi, S., Spoelstra, A. B., Goossens, J. G. P. and Lemstra, P. J.: *Macromol.*, **30**, 7880 (1997)
- 12) Yamamoto, T.: *Polymer*, **50**, 1975 (2009)
- 13) Lacevic, N., Fried L. E. and Gee, R. H.: *J. Chem. Phys.*, **128**, 014902 (2008)
- 14) Toda, A., Okamura, M., Taguchi, K., Hikosaka, M. and Kajioka, H.: *Macromol.*, **41**, 2484 (2008)
- 15) 日本レオロジー学会: 講座・レオロジー, 高分子刊行会, 13 (1992)
- 16) Brandrup, J., Immergut, E. H. and Grulke, E. A.: *Polymer Handbook 4th ed.* Vol. 1, John Wiley & Sons, Inc., V/21 (1999)
- 17) Cormia, R. L., Price, F. P. and Turnbull, D.: *J. Chem. Phys.*, **27**, 1333 (1962)
- 18) Eshelby, H. D., Frank, F. C. and Nabarro, F. R. N.: *Phil. Mag.*, **42**, 351 (1951)
- 19) Hall, E. O.: *Proc. Phys. Soc.*, **B 64**, 747 (1951)