

# 高分子結晶化における非平衡構造

(広島大学 総合科学研究科) 戸田 昭彦

## 【はじめに】

溶融体や粘性液体から高分子を結晶化させると、微結晶が分岐を繰り返しながら空間を充填した高次構造（球晶）が形成される（図1上）。多くの高分子で、球晶に同心円状の美しいパターンが現れることが知られており（図1下、生分解性高分子 PHB の例）、リング球晶（バンド球晶）と呼ばれている。有機結晶でも、同様に粘性液体から結晶化させると球晶が形成され、リング状縞模様が現れることが、既に 19 世紀末に報告されている。しかし、これら非平衡構造の形成機構の本質は現在でも未解明のままである。本研究では、一般の球晶の形成機構を明らかにすることを最終目的として、リング球晶の形成機構にアプローチする。特に成長の場である溶融体などの粘弾性液体の役割に着目する。

## 【結果と考察】

リング状縞模様を発現する球晶には二つのタイプがある。一つは、成長速度が周期的に変化し、リズム成長する（図2上）ことによるもので、アスコルビン酸について、その非線形ダイナミクスに関する研究が報告されている<sup>1)</sup>。一方、多くの高分子のリング球晶では、板状微結晶が動径方向に捻れ相関をもちながら成長する（図2下）ことが、根本的な成因であることが分かっている<sup>2)</sup>。そこで、高分子リング球晶の形成機構を理解するためには、ラメラ晶の捻れ相関について、1) 捻れ歪みの起源、2) 球晶動径方向の捻れピッチの決定機構、3) 球晶接線方向の捻れ位相の整合機構、について明らかにする必要がある。

1) **捻れ歪みの起源**: PHB などのキラルな高分子のつくるリング球晶では、微結晶の捻れ相関は全ての球晶で右巻きあるいは左巻きのいずれかが選ばれている<sup>3)</sup>。すなわち、分子のキラリティが（詳細な分子機構は現在でも不明であるが）捻れ歪みの起源となっていることは明らかである。一方、ポリエチレンなどの非キラルな高分子もリング球晶をつくる。この場合、分子レベルよりも高次の構造にその起源を求める必要がある。我々は単結晶の立体形が重要な役割を果たしていることを指摘してきた<sup>4)</sup>。他方で、1%以下の微量の高分子のブレンドによりリング模様が発現する例も知られており、結晶表面に吸着された異種高分子による捻れ歪みも起源となっているようである。無機高分子をゼラチンゲルなどから結晶化させたときに現れる、いわゆるネジ結晶の形成と類似な機構が予想される<sup>5)</sup>。

2) **捻れピッチの決定機構**: 捻り応力による捻れのピッチは、結晶が厚ければ長くなるはずである。高分子結晶の厚さは折り畳み周期で決定されるため、等温結晶化では一定に保たれるという特徴がある。そこで、厚さとピッ

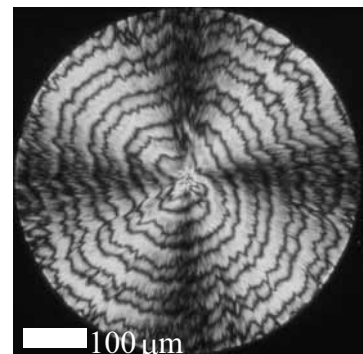
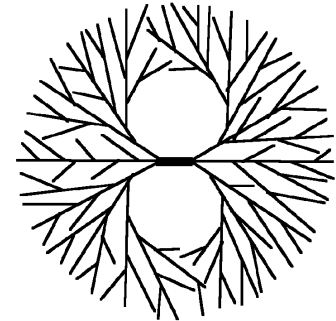


Fig.1 A ringed spherulite

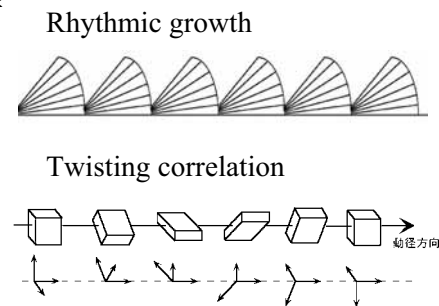


Fig. 2

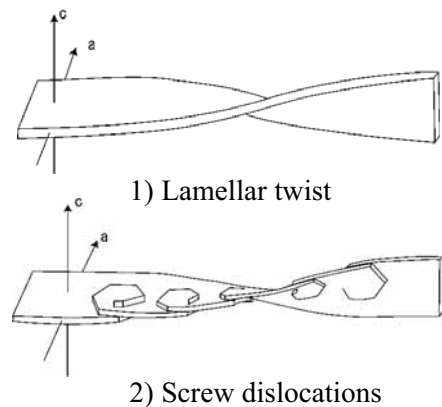


Fig. 3

チの関係について、二通りの説明がある。

1) 板状晶の捻れ (図3上) : 板面上下の高分子折りたたみ鎖部分に由来する捻り応力で板状晶が捻れる場合, そのピッチ  $S$  は板の厚さ  $l$  に以下のように依存する<sup>6)</sup>.

$$S = \pi / K_1 \quad 1 / K_1 = (1/6)(G / \gamma \delta)^{1/2} l^2 \quad (1)$$

ただし,  $G$  は板状晶の弾性率,  $\gamma$  は折りたたみ面の界面張力の捻り応力成分,  $\delta$  は界面の厚さである。

2) キラル選択的なラセン転位の継続的発生 (図3下)<sup>7)</sup> : 捻り応力を解消する向きにラセン転位が継続的に発生することで,

微小な捻れが積み重なり, 捻れ相関が生じるとする立場である。転位の生成頻度が転位エネルギーで決まるとすると, ピッチ  $S$  は以下のような  $l$  依存性を示す。

$$S = \pi / K_2 \quad 1 / K_2 = A \exp[C l^3 / kT] \quad (2)$$

ただし,  $C l^3$  は長さ  $l$  のバーガース・ベクトルのラセン転位 (長さも  $l$ ) のエネルギーである。

実際にポリエチレンやPHBのバンド球晶について, ラメラ厚とピッチの関係を調べると, ピッチは指数関数的に厚さに依存するが, その係数は弾性率から予想される転位エネルギーの係数よりも数桁小さい値になる。そこで, これらの高分子では上記いずれの機構も実際のピッチ決定機構ではあり得ないと結論できる。

3) 我々は第3の可能性として, ラメラ晶の成長界面が, 何らかの原因で臨界幅  $\lambda$  で不安定化し, 周期的に分岐することによりピッチが決まる可能性を検討している (図5, ポリエチレンの例)。各分枝は結晶に内在するキラル選択的な歪みによって同一方向に捩れるため, 分枝同士が立体的に整合せず, 結果的にらせん転位を生じる (図5)。個々の分枝は独立なラメラ晶として成長し, 再び成長界面が臨界幅  $\lambda$  まで成長することで, 分枝が繰り返されるという機構である。このとき,  $g$  を結晶縦・横方向の成長速度の比とすると, 縞のピッチ  $S$  は成長方向の分岐繰返し周期  $g\lambda$  に比例する。

$$S = \pi / K_3 \quad 1 / K_3 = g\lambda / \Delta\theta \quad (3)$$

ただし,  $\Delta\theta$  は一回の分岐当たりの捻れ角である。不安定性が Mullins-Sekerka 型であれば, 臨界幅  $\lambda$  には以下の関係がある<sup>8)</sup>。

$$\lambda \cong \pi \sqrt{6d_0 l} \quad d_0 \equiv 3\Omega\gamma / 2k_B T \quad l = 2D / V \quad (4)$$

ただし,  $\gamma$  は界面エネルギー,  $\Omega$  は分子1個当たりの体積,  $D$  は拡散係数,  $V$  は結晶成長速度である。

以上の3種類の可能性を, いくつかの高分子リング球晶について検討する。

### 【参考文献】

- (1) H Uesaka, R Kobayashi: J Cryst Growth **237** (2002) 132.  
M Ito, M Izui, Y Yamazaki, M Matsushita: J Phys Soc Jpn **72** (2003) 1384.
- (2) Y Fujiwara: J Appl Polym Sci **4** (1960) 10.
- (3) HD Keith, FJ Padden, Jr: Macromolecules **29** (1996) 7776.
- (4) A Toda, M Okamura, M Hikosaka, Y Nakagawa: Polymer **44** (2003) 6135, *ibid.* **46** (2005) 8708.
- (5) J Suda, M Matsushita: J Phys Soc Jpn **64** (1995) 348.
- (6) K Okano: Jpn J Appl Phys. **3** 351 (1964).
- (7) JM Schultz and DR Kinloch: Polymer **10** 271 (1969).
- (8) WW Mullins, RF Sekerka: J Appl Phys **34** 323 (1963), **35** 444 (1964).



Fig. 4 AFM images of a PE single crystal grown from the melt.  $1.6 \times 1.6 \mu\text{m}^2$

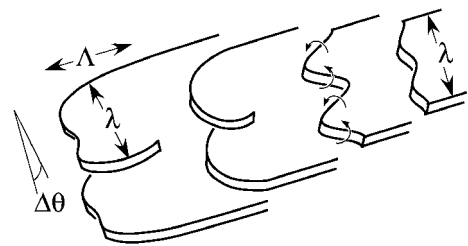


Fig. 5 Branching by the coupling of the instability and intrinsic strain.