

# 高分子球晶の形成機構

広島大学大学院総合科学研究科・教授 戸田 昭彦

高分子結晶を溶融体や粘性液体から成長させた際に得られる高次組織である球晶の形成機構について、結晶成長時に自発的に形成される勾配場による不安定性に基づく機構を提案し、実験的な検証を行ったので報告する。

高分子球晶とは、高分子微結晶が分岐を繰り返しながら空間を充填した高次組織である。球晶は、ほぼ全ての高分子材料の基本的な組織であり、その形成機構の解明は重要である。形成機構を明らかにする上で最も重要な機構は、高分子折りたたみ鎖ラメラ晶が分岐し、非結晶学的な方向へと空間充填していく過程である。我々は、成長界面不安定性によって分岐した微結晶が、折りたたみ鎖ラメラ晶に内在する歪みのために非結晶学的な方向へと **re-orientation** する機構を提案している[1]。これまでの実験で、縞模様の現れるバンド球晶[1]と現れない非バンド球晶[2]について、成長界面不安定性を強く示唆する結果が得られている。不安定性には、温度勾配（熱拡散）、物質拡散、圧力勾配下での流れ、によるものが想定される。我々の実験結果は、粘性液体中での圧力勾配に由来する **viscous fingering** と類似の機構によって不安定性が引き起こされていることを強く示唆している。

不安定性によりラメラ晶の分岐が起こる場合、その臨界幅 $\lambda$ は拡散に起因する不安定性の場合には $D/V$ 、圧力勾配下での流れに起因する場合には $1/\eta V$ の平方根に比例することが予想される。

$$\lambda \propto (D/V)^{0.5} \text{ or } (1/\eta V)^{0.5} \quad (1)$$

ただし、 $D$ は拡散係数、 $V$ は成長速度、 $\eta$ は粘度である。 $\lambda$ と $V$ を実測した結果、温度依存性が(1)式で整理されることが明らかになった(図1)[1]。ただし、 $D$ と $\eta^{-1}$ の温度依存性はガラス転移点より十分高温であれば区別できず、温度依存性による $(D/V)^{0.5}$ と $(1/\eta V)^{0.5}$ の区別はできなかった。一方、分子量依存性に着目すれば、 $D$ と $\eta^{-1}$ の依存性の違いにより区別することができる。図2の結果は、 $\eta^{-1}$ の分子量依存性に一致し、流れの不安定性を意味する。

[参考文献]

Toda, A.; Okamura, M.; Taguchi, K.; Hikosaka, M.; Kajioka, H.; *Macromolecules* 2008, **41**, 2484-2493.

Kajioka, H.; Hikosaka, M.; Taguchi, K.; Toda, A.; *Polymer* 2008, **49**, 1685-1692.

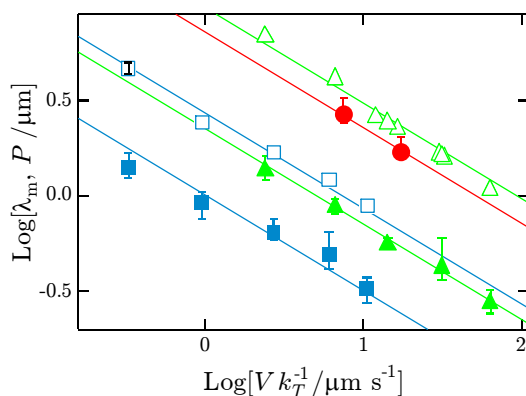


Fig. 1: Double logarithmic plots of the band spacing,  $P$  (open), and the maximum lateral width,  $\lambda_m$  (filled), against  $V k_T^{-1}$  for polyethylene of molecular weight fractions. The slopes of the lines are all -0.5.

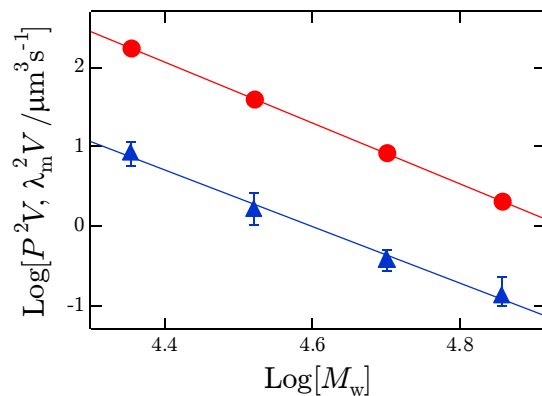


Fig. 2: Double logarithmic plots of the products,  $P^2V$  (●) and  $\lambda_m^2V$  (▲), against  $M_w$  at 116°C. The slopes of the fitting lines are -3.9 and -3.6, respectively.