

勾配場からの高分子結晶化

(広島大院総合科) 戸田 昭彦, 田口健, 梶岡寛

【はじめに】結晶性高分子, 有機分子, タンパク質分子などのソフトマターの結晶化では, ソフトマター自身のつくる自発的な勾配場により, 平衡から遠く離れた系が容易に実現されるため, 多彩な時空構造が現れる。本報告では, 結晶性高分子の熔融体からの結晶化において, 最も一般的に生じる構造でありながら, 数十年来その機構が不明であった球晶形成に関する我々の提案と検証について紹介する。

球晶とは, 微結晶が枝分かれと非結晶学的な方位への再配向を繰り返しながら, 空間を充填してできた微結晶集合体であり (図 1 a), 高粘度媒質からの結晶化で普遍的にみられる。高分子球晶ではラメラ状微結晶がその構成単位となる。我々は, 枝分かれと再配向の機構に焦点を絞り, 成長界面近傍の媒質内に自発的に形成される勾配場の役割を検証した。勾配場は, 成長界面から排除された不純物の組成場, 結晶-非晶密度差に由来する圧力場 (図 1 b) が, 従来から想定されていた。我々は, 勾配場中における Fingering 不安定性による枝分かれと, 高分子鎖折り畳み面の内在歪みによる自発的再配向の動的結合が重要と考え, 図 1 c のような枝分かれ-再配向が継続する機構を提案した。

【結果と考察】不安定性による枝分かれでは, 臨界幅 λ と成長速度 V の間に以下の関係が成立する。この関係の検証を種々の系で行った。

$\lambda \propto (\gamma k / V)^{1/2}$ ただし, γ は界面張力, k は媒質の易動度。

1. 図 2 a のようなリング球晶 (Polyethylene PE [1,4], Polyvinylidene fluoride PVDF [3], Polyoxymethylene POM, Polycaprolactone PCL) および非リング球晶 (it-Polybutene1 iPBI [2], it-Polystyrene iPS [5]) におけるラメラ幅 λ (図 2 b) と成長速度 V の温度と分子量に対する依存性の評価から上式の検証を成功裏に行い, 勾配場としては圧力場を支持する結果となった。また, らせん等のキラルな構造をもたない高分子の場合, リング縞や非リング球晶の斑模様など球晶内部構造の特徴的な長さが, 構成単位であるラメラの幅で決まることを見いだした。

2. 自発的勾配場の役割の検証を目的として, 不安定性を抑制する効果が期待される外場 (温度) の勾配下における定常成長を行い, 発現した構造の外場による大きな変化を確認した。

3. 超薄膜媒質からの結晶化では, 高分子供給のために形成される力学的な勾配場が構造形成に決定的な役割を果たす。また一方で, 空間拘束により再配向が抑制され, 図 2 c のようなセル構造が発達する。セル構造の幅がバルク熔融体からの結晶化におけるラメラ幅と同じ変化を示すことが確認され, 超薄膜からの結晶化と同様な勾配場がバルク熔融体中でも作用していることが示された。

【参考文献】

- [1] Toda A, Okamura M, Taguchi K, Hikosaka M, Kajioaka H, *Macromolecules*, 2008 **41** 2484.
- [2] Kajioaka H, Hikosaka M, Taguchi K, Toda A, *Polymer*, 2008 **49** 1685.
- [3] Toda A, Taguchi K, Hikosaka M, Kajioaka H, *Polymer J*, 2008 **40** 905.
- [4] Toda A, Taguchi K, Kajioaka H, *Macromolecules*, 2008 **41** 7505.
- [5] Kajioaka H, Yoshimoto S, Taguchi K, Toda A, *Macromolecules*, 2010 **43** 3837.

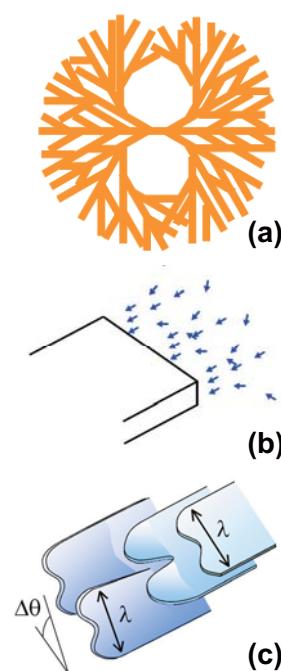


Fig. 1

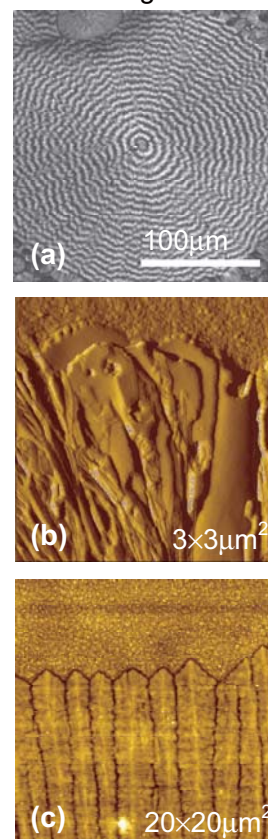


Fig. 2 (a) Ringed spherulite of PVDF, (b) Lamellar crystals at the growth front of PE, (c) Cellular structure in an ultrathin film (~60nm) of iPBI.