

高分子の結晶化

戸田 昭彦*

1. はじめに

結晶性高分子は通常の条件下では高々数十 nm 程度の非常に薄いラメラ晶として結晶化する。すなわち、高分子結晶化の最も大きな特徴は、分子鎖が厚さ方向に折り畳まれて結晶化する様式である。分子鎖の折り畳み方はタンパク質の場合とは異なり、一意的に決まっているわけではない。すなわち、高分子鎖の折り畳み鎖結晶化は、結晶化のキネティクスにより決められていると考えられている。そこで、折り畳み鎖結晶化キネティクスを理解することが、結晶性高分子材料の構造制御には不可欠となる。一方、ポリエチレン、PET やポリプロピレンなど、多くの結晶性高分子材料では、結晶・非晶の積層構造が織りなす多彩な高次構造が発現する (図 1)。これらの構造を理解することも、結晶性高分子材料の構造・物性制御には重要である。高分子の折りたたみ鎖単結晶は 1957 年に発見され^{1)~3)}、50 年を経た今では膨大な研究の歴史がある^{4)~10)}。しかし一方では、未だ、その本質的な部分について新たな提案もなされており、依然として数多くの明らかにされるべき点を抱えている分野でもある。そこで本稿では、高分子結晶に関するこれまでの理解のされ方について、その問題点も含めて解説していく。

2. 結晶化の律速過程

結晶性高分子の最も安定な状態は、伸びきった高分子鎖が束ねられて結晶化している状態である。しかし、熔融状態あるいは溶液への溶解状態では、高分子鎖はランダムな糸まり状の構造を取っている。これらの状態間の差異はあまりにも大きく、過冷却状態に置かれた高分子鎖は、最安定状態に向かう途中の準安定状態である折りたたみ鎖結晶として、まず結晶化する。ポリエチレンの高圧相のように、結晶内部での分子鎖の運動性が十分に高い場合には、結晶内部での分子鎖の滑り拡散によって、より安定な厚い結晶へと変化していき、最終的に伸びきり鎖で構成される最安定な構造をとるものと考えられている^{11)~13)}。伸びきり鎖にまで転化できなくても、融点近傍の高温で結晶内部の分子運動が活発な状態では、結晶厚化などの再組織化や、一旦融

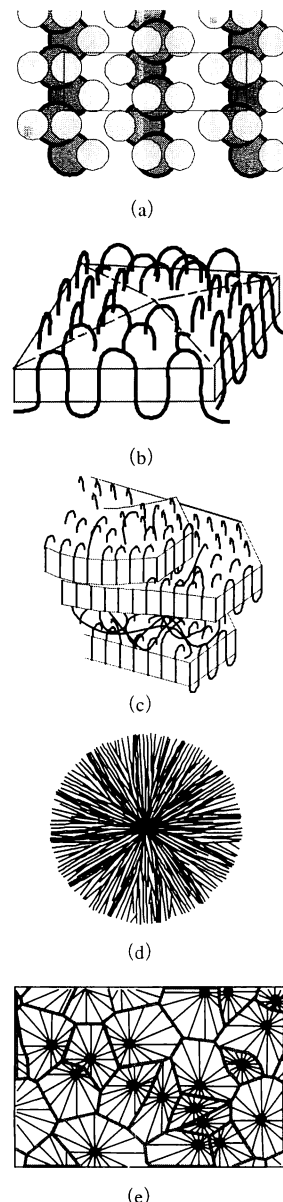


図 1 結晶性高分子の多彩な高次構造

解した後の再結晶化など、準安定な結晶ならではの多彩な変化が見れる⁵⁾。これらの変化は図 2 のような各状態間のギブスの自由エネルギー変化を考慮することで理解される

* Toda, Akihiko
 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)
 2007.1.7 受理

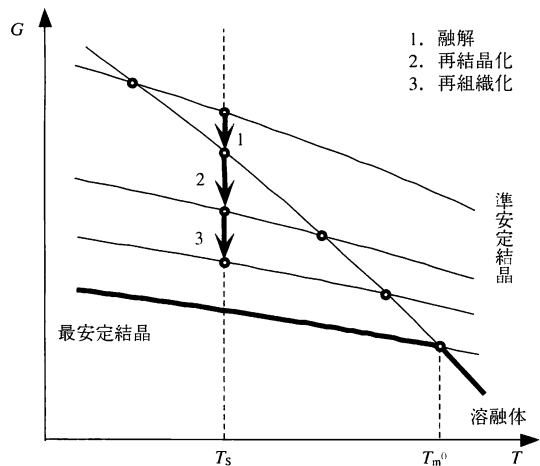


図2 高分子結晶-溶融体のギブズ自由エネルギーの温度依存性

折り畳み鎖結晶化に関して実験的に測定される量は、折り畳み周期で決められるラメラ結晶の厚さと、折り畳み速度で決められる結晶成長速度である。これらの量がどのように実験的に整理されるのかを、まず解説する。結晶厚さ l は、結晶化の駆動力である過冷却度 $\Delta T = T_m - T_c$ 、すなわち伸びきり鎖結晶の平衡融点 T_m あるいは平衡溶解温度 T_a と実際の結晶化温度 T_c との差を用いることにより、次式で表される³⁾。

$$l = \delta l + \frac{A}{\Delta T} \quad (1)$$

ここで、 δl とは A 、定数である。このように、結晶の厚さ（折り畳み周期）が結晶化の駆動力である過冷却度 ΔT で決められていることは、結晶化のキネティクスが厚さの決定要因であることを意味している。一方、溶融体からの結晶成長速度 V は、結晶の平衡融点 T_m とガラス転移点 T_g で挟まれた釣り鐘形の温度依存性を示す（図3a）。その要因は、高温側では駆動力 ΔT の低下、低温側ではガラス転移点に近づくことによる分子運動性の低下である。これらの要因の結晶成長速度に与える影響は分離して考えることができる。すなわち、ガラス転移が関与する分子の運動性は、各過程の頻度因子の変化として、次式のように Vogel-Flucher 型（WLF 型）として表される。

$$\beta \propto \exp \left[-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)} \right] \quad (2)$$

ただし、 U^* と T_∞ は、ガラス転移に関係する定数である。一方、運動性の変化を除いた部分は、結晶化キネティクスの駆動力 ΔT に対する依存性で決まり、実験的に得られる結晶成長速度 V は次式のように整理される（図3b）。

$$\frac{V}{\beta} \propto \exp \left[-\frac{K}{T\Delta T} \right] \quad (3)$$

ここで、 K は定数である。

これらの結晶厚や結晶成長速度を説明する標準的なモデルとされる考え方が、Lauritzen と Hoffman による表面核形成律速に基づくモデル（L-H モデル）である⁶⁾。この標

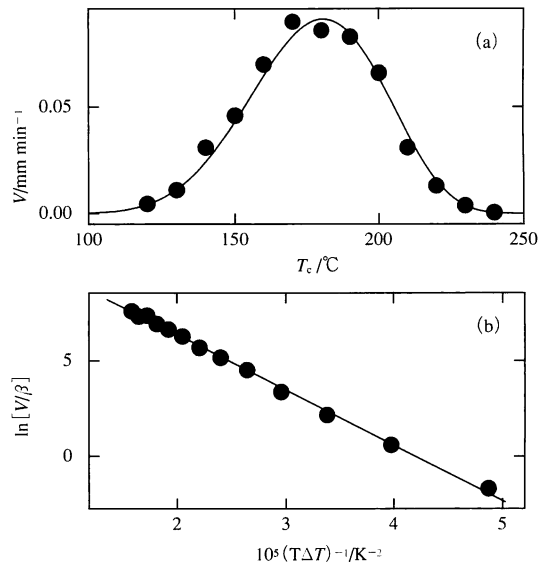


図3 溶融体からのポリエチレンテレフタレート球晶の成長速度。(a)結晶化温度依存性、(b)式(3)によるフィッティング

準モデルでは、結晶化した体積に比例するバルクの自由エネルギー低下分に加えて、折りたたみ鎖がつくる端面（フォールド面）と側面の表面自由エネルギー不利を考慮する。

端面の表面自由エネルギー σ_e の主要部は、分子鎖の折り畳みに伴うエネルギー不利であり、少なくともこの不利分を補償できるだけバルクの自由エネルギーは低下していなければならない。すなわち、結晶化が継続できる結晶厚には下限がある。結晶化に伴う単位体積当たりの自由エネルギー減少分を Δg 、融解熱を Δh_f とすると、この下限厚さは次式のように表される。

$$l_{\min} = \frac{2\sigma_e}{\Delta g} = \frac{2\sigma_e T_m}{\Delta h_f} \frac{1}{\Delta T} \quad (4)$$

そこで、式(4)の ΔT 依存性が、式(1)の結晶厚さの温度依存性を表し、係数が上式のように与えられると考えられている。結晶化が継続するとき、全自由エネルギーは低下しているはずなので、実際の結晶厚は、この下限厚よりも厚いはずである。式(1)の定数因子 δl がこの自由エネルギー利得分を表していると考えられる。

一方、結晶化キネティクスに関しては、図4のように、平らな成長面上での新たな結晶層の形成過程が結晶化の律速段階であると考えられる。表面核形成には、端面での表面自由エネルギー不利に加えて、側面の不利が付随する。そこで、小さなサイズの新たな結晶層には自由エネルギー障壁が生じ、この障壁を乗り越える過程が表面核形成過程となる。表面核の成長過程は、表面核に含まれる結晶ステムの長さ l と本数 n で張られる自由エネルギー曲面上の反応経路として表される。この曲面は鞍形となり、核形成の頻度 i は鞍部点の高さで決まり、一般には次式のように表される。

$$i \propto \exp \left[-\frac{4b\sigma_e T_m}{k_B \Delta h_f} \frac{1}{T\Delta T} \right] \quad (5)$$

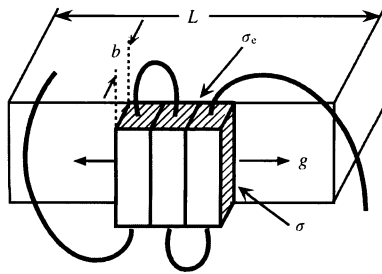


図4 成長面上の表面核

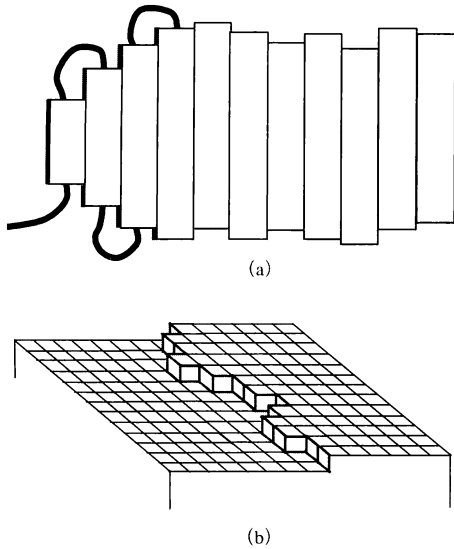


図5 (a) 高分子結晶成長先端のピンニング領域と (b) 低分子結晶成長面上の1次元ステップ

ここで、 k_B はボルツマン定数、 σ は表面核側面の表面自由エネルギー、 b は単位結晶層の成長方向の厚さである(図4)。核形成頻度 i は成長速度 V の決定要因であり、式(5)によって式(3)の依存性が説明される。

元々のL-Hモデル⁶⁾では最初のステムの形成過程を律速段階と捉えている。フォールドに伴う反応経路の分岐過程に基づく詳細なモデルがPointにより提案されている¹³⁾。また、結晶内での分子鎖の滑り拡散が容易な場合には、表面核の厚さ方向への成長(厚化成長)も取り込む一般化が、彦坂により提案されている¹²⁾。

表面核形成だけでなく、溶融体から新たな結晶が析出し始める場合にも核形成(1次元核形成)が重要であることは、核剤の選択が成形加工において重要であることから明らかであろう。1次元核形成には、結晶化前の溶融状態での熱処理が大きく影響することが知られている(メルトメモリー効果¹⁴⁾)。溶融体内部での絡み合い密度の変化や核剤表面の活性の変化がその原因として想定される。

核形成に基づく標準モデルと全く異なる立場からの結晶化モデルとして、エントロピー障壁に基づくモデルがSadlerとGilmerにより提案されている¹⁵⁾。結晶の成長先端は低分子における1次元ステップに相当し、エントロピーの効果により有限の温度では必ず荒れた形状になる(図5)。すなわち、高分子結晶の成長先端では、短い周期

で折り畳まれたステムが付着した構造(ピンニング領域)がエントロピー効果によって安定に存在する¹⁶⁾。低分子の1次元ステップは成長単位の出入りにより自由に前後に移動できる。高分子結晶のピンニング領域は結晶内部での分子鎖の易動度が大きくない限り、自由に移動することができない。このピンニング領域をもつ成長先端の移動がエントロピー障壁をもつモデルとして提案されている。エントロピー障壁は結晶厚さに比例し、表面核形成律速の場合の式(5)と同様な成長速度の過冷却度依存性が、このモデルで説明される。

3. 結晶成長様式

図2に示されるように、元来折りたたみ鎖結晶は準安定状態にある。最安定な相(この場合は伸びきり鎖結晶)になる前に、準安定な相(折りたたみ鎖結晶)が現れる現象は、「Ostwaldの段階則」として、古くから高分子以外の多くの系でも知られている。高圧下のポリエチレンでも伸びきり鎖として成長する六方晶が準安定な温度・圧力域で得られる。相の現れる順番は相転移キネティクスの速さで決められる。すなわち、より速く転移できる相が優先的に現れる。このような例と同様な類推で、折りたたみ鎖結晶が現れる前に、準安定な中間相が一旦成長する可能性が指摘されている^{17)~20)}。中間相への転移では、バルクの自由エネルギー減少分は相対的に小さくても、中間相の構造が液相に近いために液相との界面自由エネルギー不利が小さく、中間相への転移キネティクスの方が結晶相への転移よりも速くなりうるからである。また、液晶的な配向秩序化が1次元核形成の予備段階として生じている可能性が梶原¹⁸⁾により提案されている。モノトロピックな液晶性高分子では、等方性液体から結晶化した場合と、液晶から結晶化した場合の両方を実現することができ、液晶から結晶化した場合に結晶化速度が数倍上昇することが報告されている¹⁹⁾。他方では、結晶の成長先端が、準安定な中間相で構成されている可能性も指摘されている^{17),20)}。これは、中間相の折りたたみ鎖端面の表面自由エネルギー不利 σ_e が結晶相の不利よりも小さいときに起こりうる現象で、例えば、各相間の転移における比 $\sigma_e/\Delta h_f$ が以下の関係にあるとき、図6aのような結晶厚さに対する安定相の図が描ける¹⁷⁾。

$$\left(\frac{\sigma_e}{\Delta h_f}\right)_{M-C} > \left(\frac{\sigma_e}{\Delta h_f}\right)_{L-C} > \left(\frac{\sigma_e}{\Delta h_f}\right)_{L-M} \quad (6)$$

ただし、添字L-Cは等方性液体-結晶、L-Mは等方性液体-中間相、M-Cは中間相-結晶間を表す。図6のように、厚さの薄いラメラ晶では、相の安定性の逆転が起こり、中間相が最安定となる。中間相内では分子鎖の運動性が高いと考えられるので、結晶の厚化が起こる。図6aの矢印のように厚化が進めば、ある臨界厚さ以上では結晶相が安定相となる。実験的な検証は非常に困難ではあるが、このような中間相→結晶相の変化がくさび状の結晶の成長先端で起こる状況が想定されている^{17),20)}(図6b)。

成長表面上での表面核形成頻度が与えられたとき、実際の成長面の成長速度は、この表面核形成頻度 i と核形成によって新たに形成された層の結晶化による伝搬速度 g の2つの速度因子で決められ、3つの成長様式があるとされて

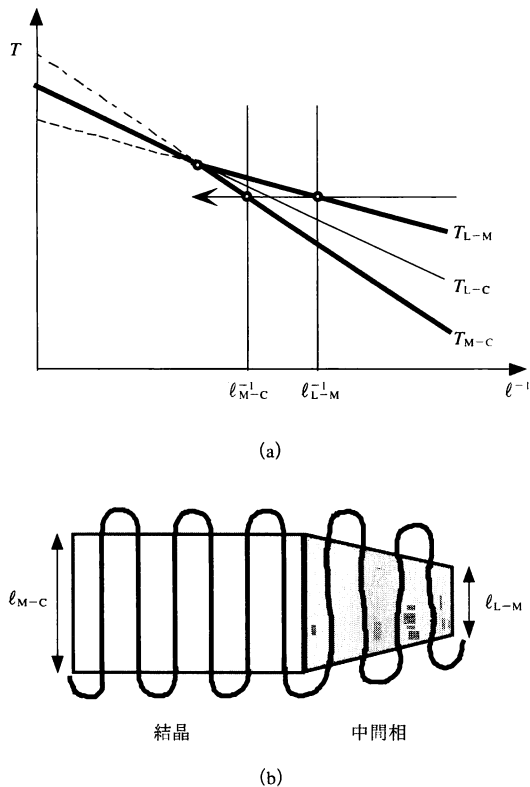


図6 (a)ラメラ晶の融点 T_{L-M} , T_{L-C} , 転移点 T_{M-C} の厚さ依存性と (b) 結晶成長先端に想定される中間相

いる²¹⁾。1つは伝搬速度が非常に遅いときに、一つの核形成で1層が完成される様式で、単一核形成様式(レジーム1)と呼ばれる。2つ目は多数の核による成長層の生成・合体により1層が完成される様式で、多核形成様式(レジーム2)と呼ばれる。最後に、より核形成頻度が増した様式がレジーム3と呼ばれる。それぞれの場合に結晶成長速度 V が以下のように i と g によって表される。

$$\begin{aligned} V &= biL && \text{レジーム 1} \\ V &= b(ig)^{1/2} && \text{レジーム 2} \\ V &\propto bi && \end{aligned} \quad (7)$$

ここで、 b は層の高さ、 L は基盤の幅である(図4)。伝搬速度 g の過冷却度依存性は小さいと考えられるので、成長速度の過冷却度依存性は表面核形成頻度 i で決められる ($G \propto i$ (レジーム1), $i^{1/2}$ (2), i (3))。そこで、これらの様式間の変化は過冷却度依存性の変化として見えてくる。実際に成長様式の変化はポリエチレン²²⁾やポリプロピレン²³⁾など多くの高分子で確認されている。レジーム1の場合、成長速度は基盤幅 L に比例する。そこで、 L が結晶の幅に相当する場合には成長が指数関数的になることが予想されるが、実際には成長速度は一定である。通常の成長では、基盤幅は成長面の欠陥間の幅で決まっていると考えられている。ポリエチレンの場合には成長様式の変化と結晶成長形の変化が図7のように同時に起こり、高温のレジーム1成長では成長面幅が一定に保たれる機構が成長形の制約によって実現されている²⁴⁾。また、図7のポリエチレン結晶は $\{100\}$ 成長面が丸みを帯びた外形になっている。層ごとに完成していく表面核形成律速を前提とした場合、丸い

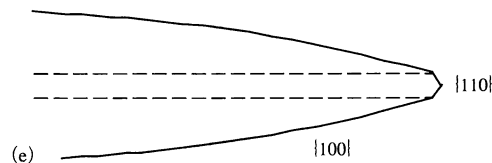
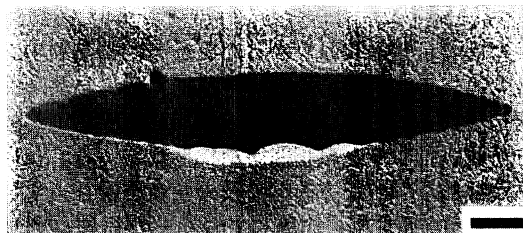
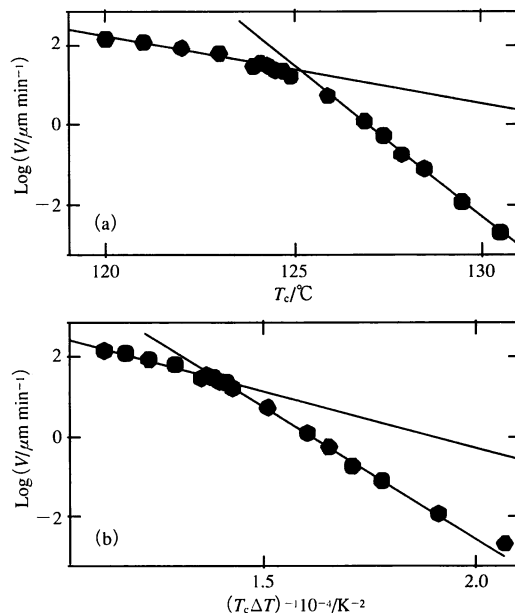


図7 (a) 溶融体からのポリエチレン球晶の成長速度と (b) 式(3)によるプロット。 (c) 高温側(レジーム1)と (d) 低温側(レジーム2)での単結晶の形態(電子顕微鏡像 Bar=1 μm)と (e) 高温側結晶先端の概略図

成長面が現れるためには特別な機構が必要とされる。ポリエチレンの場合には、同族体のアルカンの伸びきり鎖成長でも観察されているような²⁵⁾、上述のピニング効果による成長層伝搬の停滞・蓄積がその原因と考えられている。

4. 高次構造

結晶性高分子は図1のような多彩な高次構造を形成する。すなわち、(1) もとになる結晶構造は分子鎖のパッキングで決められる。(2) 高分子単結晶では分子鎖は上下の面で折り畳まれて結晶化している。(3) フォールド面は必然的に

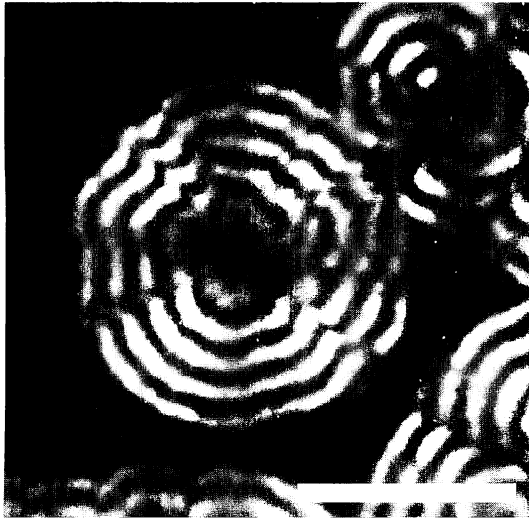


図8 溶融体から結晶化したポリエチレンバンド球晶の偏光顕微鏡像 (Bar=20 μm)

非晶部であり、結晶化しなかったシリア、結晶間のタイ分子等も含めて、高分子結晶の構造は基本的に結晶・非晶の積層構造となる。この積層構造の周期に関しては溶融状態での分子鎖の拡がりとの相関が指摘されている。(4) 板状の結晶が非結晶学的な方向への枝分かれを繰り返すことにより、3次元空間を密に充填してつくった微結晶の球対称な集合体構造が球晶である。多くの高分子球晶では、図8のような同心円状の美しいパターンが現れる(バンド球晶ないしはリング球晶とよばれる)。(5) 多数の1次核から成長し始めた球晶で埋まった構造が最終的に得られる高次構造である。核形成-成長過程によって球晶で埋まった部分(結晶化度)の時間発展は、いわゆるアブラミプロットにより解析することができ、熱測定や散乱・回折法によって得られる結晶化度の時間発展の解析に用いられている。

高分子単結晶の立体構造は、折り畳み面を持つため非常に複雑なものとなる。折り畳み部は非晶であるため、結晶内部での一本の分子鎖の断面積よりも広い面積が必要とされる。このような上下の面の立体障害のため、高分子結晶は必然的に歪みを持った構造を取る。歪みが上下で非対称な場合や、分子鎖の折り畳み向きに関して異方的である場合には、板状晶がスクロールした形や捻れた形を取る²⁹。一方、分子鎖がフォールド面に対して傾斜すれば、フォールド面での折り畳み鎖一本当たりの断面積は広がるので、立体障害を解消することができる。傾斜の向きが成長面(折り畳みの向き)に垂直であれば(図9a)、各成長面ごとに傾斜方向が異なるテント状の立体形が作られる(図9c)。傾斜が成長面に平行な場合には、成長面ごとの傾斜の向きを整合することができず、全体としては平板状の形態を取らざるを得なくなる。そこで、成長面に平行な多数の座屈変形によって平板歪みの緩和がなされている(図9b)²⁷。

球晶形成には非結晶学的な向きへ板状晶の分岐が十分な頻度で起こる必要がある。分岐に関しては、成長界面近傍での不純物拡散の勾配による界面不安定性の可能性が従来から指摘されている²⁸。揺らぎによって平均位置から飛び出た成長面は、より薄い不純物濃度の下で成長できるので

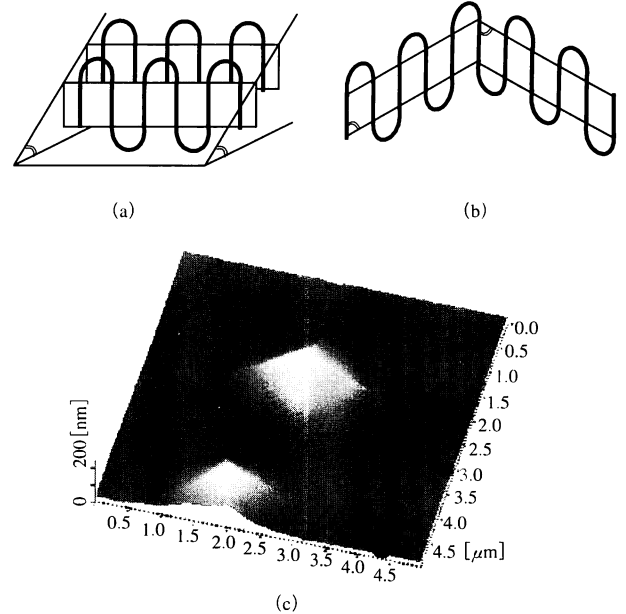


図9 成長面に(a)垂直、(b)平行な分子鎖の傾斜と(c)垂直な場合のテント型のポリエチレン単結晶(希薄溶液から成長)のAFM像(一辺=5 μm)²⁶⁾

揺らぎ成長が促進されることになる。分岐の特徴的な長さは、勾配の度合いを表す拡散長 $\delta = D/V$ (D は拡散係数) で決められる。高分子鎖の拡散は非常に遅いので、拡散長はサブミクロンの非常に小さな長さになる。標準的なモデルである Mullins-Sekekar モデル²⁹⁾では特徴的な長さは $\delta^{1/2}$ に比例する。

界面不安定性により枝分かれした結晶がランダムに向きを変えて得られた構造が通常の球晶であると考えられる。一方、同心円状のパターンが見られるバンド球晶では、板状晶は一定の向きに捻れながら向きを揃えて枝分かれしているはずである。捻れ歪みの起源としては、前述のフォールド面での折り畳み分子鎖のつくる非対称・非等方的な応力が想定されている。歪みが緩和される傾斜したフォールド面をもつ場合にも、傾斜することで上下の非対称性がさらに顕著になる機構が提案されている³⁰⁾。また、緩和したテント型の立体形ではなく、歪みを残したイス型の立体形がバンド球晶が生成する結晶化条件で現れることが実験的に確認されている³¹⁾。

4. ま と め

以上、高分子の結晶化について概観した。高分子の結晶化は基本的には核形成-成長型の律速機構によって説明できる現象である。球晶などの高次構造形成には結晶化が自発的に作る濃度勾配などの場の影響を考慮する必要がある。中間相の役割については、実験的な検証が非常に困難であるが、これからの進展が望まれる。

謝 辞

本稿で解説した研究成果の一部は、特定領域研究「非平衡ソフトマターの物理」の支援を受けた。ここに、深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) Keller, A. : *Phil. Mag.*, **2**, 1171 (1957)
- 2) Till, P. H. Jr. : *J. Polym. Sci.*, **24**, 301 (1957)
- 3) Fischer, E. W. : *Z. Naturforsch.*, **12 a**, 753 (1957)
- 4) Geil, P. H. : "Polymer Single Crystals" (1963), John Wiley, New York.
- 5) Wunderlich, B. : "Macromolecular Physics" (1976), Academic Press, New York.
- 6) Hoffman, J. D., Davis, G. T. and Lauritzen, J. I. Jr. : "Treatise on Solid State Chemistry" (1976), Hannay, N. B.(Ed.), Plenum, Vol. 3, Chap. 7
- 7) Magill, J. H. : *J. Mater. Sci.*, **36**, 3143 (2001)
- 8) Bassett, D. C. : *J. Macromol. Sci.*, **B 42**, 227 (2003)
- 9) Lotz, B. and Cheng, S. Z. D. : *Polymer*, **46**, 577 (2005)
- 10) 奥居徳昌 : 高分子の結晶 (高分子サイエンス One Point) (1993), 共立出版
- 11) Wunderlich, B. and Arakawa, T. : *J. Polym. Sci.*, **A 2**, 3697 (1964)
- 12) Hikosaka, M. : *Polymer*, **28**, 1257 (1987)
- 13) Point, J. J. : *Macromolecules*, **12**, 771 (1979)
- 14) Yamazaki, S., Gu, F., Watanabe, K., Okada, K., Toda, A., Hikosaka, M. : *Polymer*, **47**, 6422 (2006)
- 15) Sadler, D. M., Gilmer G. H. : *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 2708 (1986)
- 16) Toda, A. : *J. Chem. Phys.*, **18**, 8446 (2003)
- 17) Keller, A., Hikosaka, M., Rastogi, S., Toda, A. Barham, P. J., Goldbeck-Wood, G. : *J. Mater. Sci.*, **29**, 2579 (1994)
- 18) Imai, M., Mori, K., Mizukami, T. , Kaji, K. and Kanaya, T. : *Polymer*, **33**, 4451 (1992)
- 19) Jing, A. J., Taikum, O., Li, C. Y., Harris, F. W., Cheng, S. Z. D. : *Polymer*, **43**, 3431 (2002)
- 20) Strobl, G. R. : *Eur. Phys. J.*, **E 3**, 165 (2000)
- 21) Hoffman, J. D., Miller, R. L. : *Polymer*, **38**, 3151 (1997)
- 22) Armistead, J. P., Hoffman, J. D. : *Macromolecules*, **35**, 3895 (2002).
- 23) Clark, E. J., Hoffman, J. D. : *Macromolecules*, **17**, 878 (1984)
- 24) Toda, A. : *Colloid Polym. Sci.*, **270**, 667 (1992)
- 25) Ungar, G., Zeng, X.-B. *Chem. Rev.*, **101**, 4157 (2001)
- 26) Toda, A., Okamura, M., Hikosaka, M., Nakagawa, Y. : *Polymer*, **44**, 6135 (2003)
- 27) Taguchi, K., Miyamoto, Y., Miyaji, H., Izumi, K. : *Macromolecules*, **36**, 5208 (2003)
- 28) Keith, H. D., Padden Jr., F. J. : *J. Appl. Phys.*, **34**, 2409 (1963)
- 29) Mullins, W. W., Sekerka, R. F. : *J. Appl. Phys.*, **34**, 323 (1963).ibid. 35, 444 (1964)
- 30) Keith, H. D., Padden Jr., F.J. : *Polymer*, **25**, 28 (1984)
- 31) Toda, A., Okamura, M., Hikosaka, M., Nakagawa, Y. : *Polymer*, **46**, 8708 (2005)