

解説

初のナノ核生成直接観察と高分子 bulk 融液からの
均一核生成

岡田聖香・彦坂正道

X線小角散乱法により、技術的問題から80年近く困難であったナノ核生成の直接観察に世界で初めて成功した。ナノ核のサイズ分布 $f(N, t)$ を定量的に示し、ナノ核生成の実体を明らかにした。さらに、質量分布関数 $Q(N, t)$ を導入して、確率過程における新しい核生成の基礎方程式を提案した。これにより、古典的核生成理論によって提案された核生成の速度論的基礎方程式において、質量保存則を満たさないという重大な問題点を解決した。

高分子バルク過冷却融液を、ある臨界の伸長歪み速度以上で結晶化させると、不均一核生成が均一核生成に変わり、形態がマクロな球晶構造からナノメートルサイズのナノ配向結晶体 (nano-oriented crystals, NOC) に一変した。NOCは比強度(重量当たりの引っ張り強度)が鋼鉄の数倍で高透明性、高耐熱性を示す“超高性能高分子材料”であることが分かった。

1. はじめに

1.1 ナノ核生成直接観察

液体が固体になる結晶化は、自然界のほとんどの物質で見ることのできる、よく知られた現象である。結晶化初期の「核生成」は、物質の構造・物性を決定する重要な要因のひとつである。核生成メカニズムを解明し、制御することができれば、意図する構造を得たり、物性を上げて高性能化することができる。

1930年代に古典的核生成理論 (Classical nucleation theory, CNT) が Becker & Döring, Turnbull & Fisher や Frenkel らによって提唱され、「核生成」が仮定された¹⁻³⁾。しかし、融液中に生成する核の数密度が非常に小さいという技術的問題から核の直接観察が困難であり、核生成は未検証であった。従来の核生成研究では、 $1\ \mu\text{m}$ 以上の巨視的結晶(マクロ結晶)を“核”とみなして、光学顕微鏡(optical microscope, OM)などの代替的観察法によっておこなわれてきた。

ナノメートルサイズを含めた核生成メカニズムの解明のゴールとは、実験事実による「核生成の実体」を明らかにし、理論との両サイドから正しく事実を説明できることである。核生成の実体とは、「ナノメートルサイズの核(ナノ核)の数、大きさ、形が、結晶化時間(t)とともにどのように発展していくのか?」つまり、「ナノ核のサイズ分布 $f(N, t)$ 」を明らかにすることである。ここで N はナノ核のサイズであり、繰り返し単位で数える。

理論には、実験で得られた $f(N, t)$ を説明できる基礎方程式の構築が必要である。核生成は確率過程の一種なので、その基礎方程式は確率過程であるはずだ。確率過程の基礎方程式は、質量保存則を満たしなくてはならない。

また、その分布関数は規格化されていなければならない。CNTは、 $f(N, t)$ を用いた基礎方程式を提案したが、その方程式は質量保存則を満たさず、 $f(N, t)$ が規格化条件を満たさないという重大な問題があった。

ナノ核は、形やサイズにおいて「ゆらぎ=エントロピー」が非常に大きいはずである。対してマクロ結晶は、ゆらぎが小さくなっているはずだ。ナノ核の形は、速度論的因子であるナノ核の表面自由エネルギー(σ)に対応する。高分子結晶化においてマクロ結晶は、折りたたみ鎖結晶と呼ばれる積層ラメラ構造体を形成することが知られている。これは、結晶体の分子鎖に垂直な面である「端面」において、分子鎖が過密になるのを防ぐために、分子鎖が折りたたまれて“fold”を形成した構造である(図1)。従来、マクロ結晶の融点(T_m)をOM観察し、Gibbs-Thomsonプロットをして、端面の自由エネルギー(σ_e)が得られた⁴⁾。そして、マクロ結晶の σ_e (macro)をそのままナノ核の σ_e (nano)とみなし、研究されてきた。しかし先に述べたように、マクロ結晶とナノ核ではゆらぎが異なるので、 σ_e (macro) \gg σ_e (nano) であるはずだ。

我々は技術的問題を克服し、X線小角散乱法 (small angle X-ray scattering, SAXS) によって「ナノ核生成」の直接観察に世界で初めて成功し、ナノ核の $f(N, t)$ と σ_e (nano) を得た⁵⁾。そして、規格化条件を満足する質量分布関数 $Q(N, t)$ を導入し、質量保存則を満たす新しい基礎方程式を提案した⁶⁾。また、 $f(N, t)$ の過冷却度 (ΔT) 依存性を示し、臨界ナノ核生成がナノ核生成とマクロ結晶生成を律速していることを、第0次近似的に明らかにした⁶⁾。ここで、 ΔT は平衡融点 (T_m^0) と結晶化温度 (T_c) の差で定義される。これにより、従来の代替的観察法の有効性を立証した。

広島大学大学院総合科学研究科 〒739-8521 広島県東広島市鏡山1-7-1
JST イノベーションプラザ広島 (彦坂PJ) 〒739-0046 広島県東広島市鏡山三丁目10-23 (広島中央サイエンスパーク内)

核生成は、高分子鎖が絡み合いを解きすべり拡散して格子を形成していくトポロジー的過程である

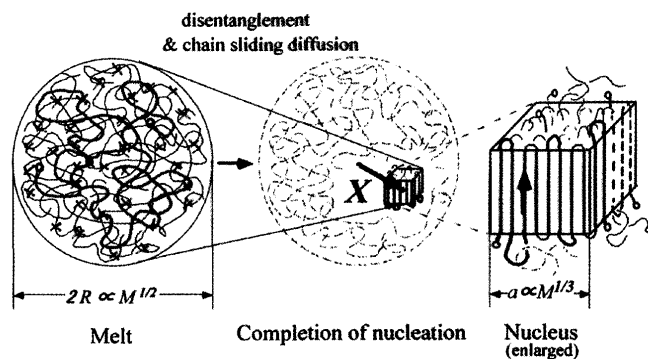


図1 高分子のトポロジー的核生成模式図。

1.2 伸長結晶化によるバルク融液の均一核生成⁷⁾

バルク融液からの核生成は、核剤的不純物の表面引力の助け (epitaxy) によって生成する「不均一核生成」であることが知られている。核剤的不純物の表面引力の助けを借りずに核生成する均一核生成は、Turnbullらによって数 μm 以下の微小な droplet の系でのみ実証されており、バルク融液からの均一核生成はこれまでに報告がない⁸⁾。

我々は最近、高分子の過冷却融液を伸長することによって「バルク融液からの均一核生成」に初めて成功した⁷⁾。均一核生成により必然的に結晶の数密度が 10^9 も増大し、新規形態である「ナノ配向結晶体 (NOC)」が生成した。ナノ配向結晶体は引っ張り強度が金属なみになる等の超高性能を示した。よって「バルク融液からの均一核生成」は、科学的にも産業的にも興味深い。

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？

高分子は長いひも状あるいは鎖状の巨大分子である。高分子は融液中で糸まり状に絡み合っている (図1)。糸まり状の形態は、ガウス鎖、ランダムコイルとも呼ばれる。われわれは、「高分子の結晶化過程は、高分子が蛇のように鎖軸に沿って“滑り拡散しながら”絡み合いを解き、結晶格子上に整然と配列する過程である」という「高分子結晶化の滑り拡散理論」を提唱し、実験的に検証してきた^{9, 10)}。滑り拡散理論により従来解明出来なかった高分子に特有な結晶化挙動や形態などが統一的に説明出来るようになった。

外場がかかっていない等方的融液中では、一本の高分子鎖は球状の糸まり状形態をとっている (図2)。伸長などの外場がかかると糸まりが伸長され、高分子鎖が局所的に平行配列した「配向融液 (oriented melt)」が発生するであろう。液晶的な配向融液中では、あらゆる場所でナノ核が容易に生成することが期待できる。あらゆる場所で、核剤的不純物の助けを借りずにナノ核が発生出来るならば、

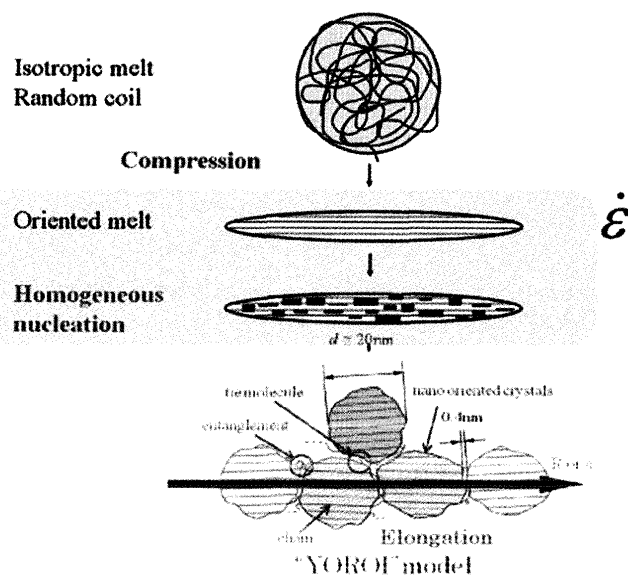


図2 高分子バルク融液からの伸長結晶化模式図。

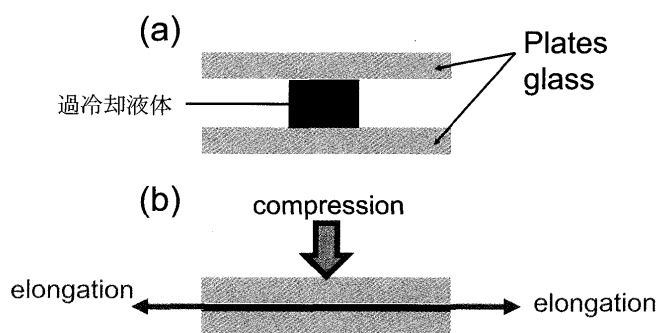


図3 “押しつぶし (compression)” による伸長結晶化の原理。

バルク融液から均一核生成が実現するであろう (図2)。

液体を伸長することは出来ない。粘度が大きい高分子融液といえども伸長は困難である。本研究では図3に示すように、過冷却融液を押しつぶして横方向に伸長する、というコロンプスの卵のごときアイデアによって伸長結晶化に成功した。ここで、伸長方向を machine direction (MD) と呼ぶ。

本報告では、ナノ核生成の直接観察と、バルク融液からの均一核生成を実現した伸長結晶化とナノ配向結晶体の生成について紹介する。

2. 実験と解析方法

2.1 ナノ核生成直接観察

試料はポリエチレン (PE) (数平均分子量 $M_n = 32 \times 10^3$, 分散指数 $M_w/M_n = 1.1$, $T_m^0 = 139.5^\circ\text{C}$) を用いた。融液中に生成するナノ核の数密度を増大させるため、核剤 (sodium 2,2'-methylene-bis-(4,6-di-*t*-butylphenylene) phosphate) を 3 wt % 添加するとともに、融液中に均一に

分散させる工夫を行った¹¹⁾。調製した試料を T_m^0 以上で融かし、 $T_c = 126.5 \sim 129.0^\circ\text{C}$ 、 $\Delta T = 10.5 \sim 13.0\text{K}$ で等温結晶化し、SAXS を用いてナノ核生成を観察した。

X線小角散乱強度 $I_x(q, t)$ は、バックグラウンドを補正して得た。ここで、 q は散乱ベクトルである。拡張したギニエプロット法によって $f(N, t)$ を決定した。ただし、 $f(N, t)$ はナノ核の形 σ_e によって決まるため、試行錯誤法によって $f(N, t)$ と σ_e を同時に決定した⁵⁾。ここで側面の自由エネルギーには、従来と同じ $14 \times 10^{-3}\text{Jm}^{-2}$ を用いた。

2.2 伸長結晶化とナノ配向結晶体観察

試料にはアイソタクチックポリプロピレン (iPP) (重量平均分子量 $M_w = 34 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 30$) を用いた。 $T_m^0 = 187^\circ\text{C}$ であった。

我々は図3の押しつぶし (compression) による伸長結晶化の原理を応用した compression 型伸長結晶化装置 (成形機) と、ロール型伸長結晶化装置 (成形機) を開発した。iPP を T_m^0 以上で融かし、結晶化温度 $T_c = 150^\circ\text{C}$ に保持した過冷却融液を compression または圧延伸長して伸長結晶化を観察した。試料を平均速度 v で押しつぶして厚さ $2Z$ にまで伸長した場合の伸長方向 (MD 方向) の伸長歪み速度 ($\dot{\epsilon}$) は一次元伸長と二次元伸長の場合について定式化して

$$\dot{\epsilon}(v, Z) = v / (2Z) \quad \text{for 一次元伸長} \quad (1)$$

$$\dot{\epsilon}(v, Z) = v / (4Z) \quad \text{for 二次元伸長} \quad (2)$$

により評価した。

結晶化と形態は超高速 CCD カメラ (QImaging, QICAM) 付きの光学顕微鏡 (OM, Olympus, BX51N-33P-OC) システムで観察した。超高速 CCD カメラの時間分解能は 1ms であった。構造・形態は SPring-8 の SAXS と X線広角散乱 (WAXS) と電子顕微鏡 (TEM, JEOL JEM1200EX) で観察した。X線小角散乱強度 $I_x(q)$ は、バックグラウンドを補正して得た。

試料構造の異方性は、compress 方向の “through” と、伸長方向の “end”，および through と end それぞれに垂直な “edge” と呼ぶ3方向から観察することにより明らかにした。Through と edge は MD 方向に垂直，end は MD 方向に並行である。

引っ張り破壊強度は万能引張試験機 (島津製作所, Autograph AG-1k NIS) で、耐熱温度は OM とホットステージ (Linkam, L-600A) などにより評価した。結晶化度 (χ_c) は密度法により

$$\chi_c \equiv (\rho_c / \rho) \cdot [(\rho - \rho_a) / (\rho_c - \rho_a)] \quad (3)$$

で決定した¹²⁾。ここで、 $\rho_c = 0.946\text{g/cm}^3$ 、 $\rho_a = 0.852\text{g/cm}^3$ 、 ρ はそれぞれ a_2 相の結晶、非晶と試料の密

度である^{13, 14)}。密度は gas 式体積精密測定装置 (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。

3. ナノ核生成メカニズム

3.1 ナノ核生成直接観察と $f(N, t)$ の決定⁵⁾

ナノ核生成の直接観察に、SAXS を用いて世界で初めて成功した。図4は、 $I_x(q, t)$ の q に対するプロットで、パラメーターは t である。 $I_x(q, t)$ が t とともに増大する様子は、融液中から核が生成していることを示す証拠である。

$I_x(q, t)$ において拡張ギニエプロット法を適用した (図5)。図中の各直線は Gauss 関数であり、これらの傾きと

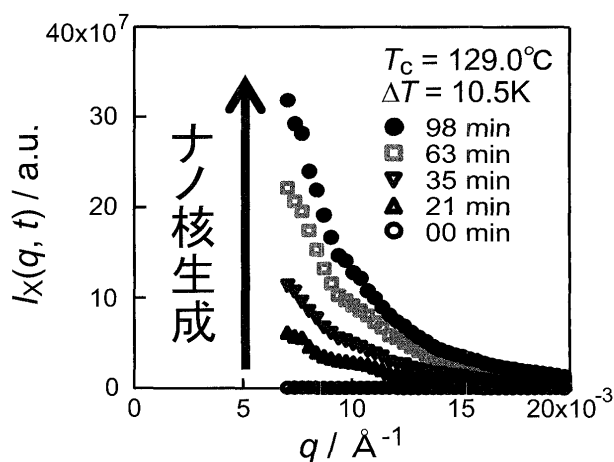


図4 散乱ベクトル (q) に対する X 線小角散乱強度 $I_x(q, t)$ のプロット。 t がパラメーター。 129.0°C で等温結晶化したもので、 $t = 0$ が結晶化温度に達した時間である。

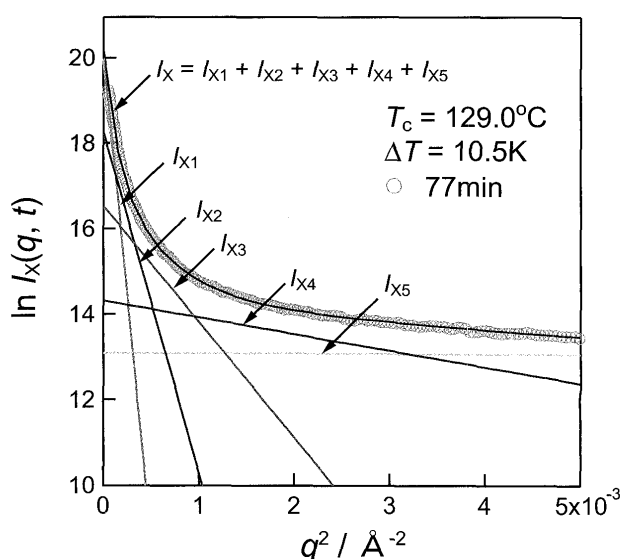


図5 拡張ギニエプロットの典型例。縦軸は $\ln I_x(q, t)$ 、横軸は q^2 。ここでは、 $I_x(q, t)$ を5つの Gauss に分離した。

切片がそれぞれ N と $f(N, t)$ とに対応している。

図6は、最終的に決定した N に対する $f(N, t)$ のプロットで、パラメーターは t である。 N^* は、本研究で決定した臨界核のサイズである。 $f(N, t)$ が t とともに増大し、およそ 100 min で定常状態 $f_{st}(N)$ になった。 また、 N とともに $f(N, t)$ が減少していることから、大量の小さいナノ核のうち、ほんの一部が生き残って成長できることがわかった。

$f_{st}(N)$ において、 $N < N^*$ では準熱平衡的であると仮定して、ボルツマン分布 (P_B) で fitting した (図6の赤色の直線および点線)。

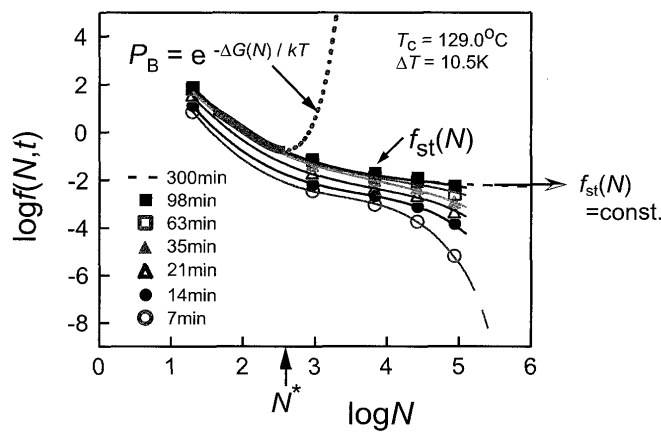


図6 サイズ N に対するサイズ分布 $f(N, t)$ で、 t がパラメーター。ボルツマン分布 P_B は、本研究で決定した臨界核サイズ (N^*) より小さい N で、定常状態の $f_{st}(N)$ に対して fitting した。

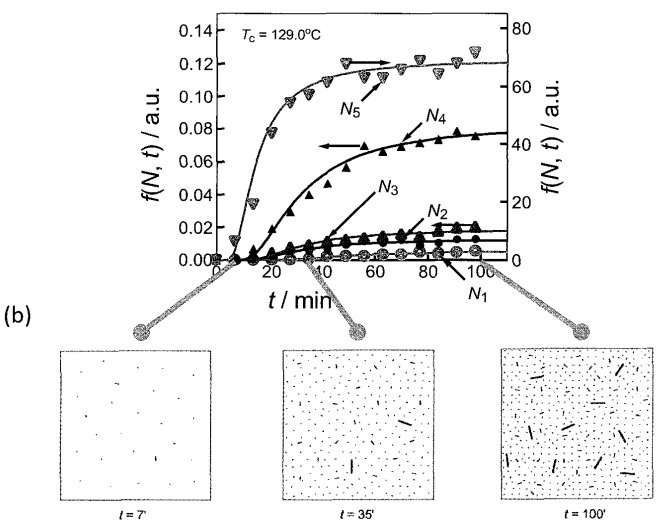


図7 (a) $f(N, t)$ の t 発展。パラメーターは N 。 N_5 のみ右軸で、他はすべて左軸を示す。 $N_1 = 8.8 \times 10^4$ rep.unit. $N_2 = 2.6 \times 10^4$ rep.unit. $N_3 = 6.9 \times 10^3$ rep.unit. $N_4 = 9.4 \times 10^2$ rep.unit. $N_5 = 20$ rep.unit. (b) ナノ核生成の実体の模式図。時間は (a) と対応する。

$$f_{st}(N) \propto P_B = \exp(-\Delta G/kT) \text{ for } N < N^* \quad (4)$$

ここで ΔG は核生成の自由エネルギー、 kT は熱エネルギーである。 ΔG に速度論的因子が含まれているので、ナノ核の形と $f(N, t)$ を試行錯誤法により決定し、最終的に $\sigma_e(\text{nano}) \cong 18.5 \times 10^{-3} \text{ Jm}^{-2}$ を得た。

図7 (a) は、 $f(N, t)$ の t 発展のプロットで、 N がパラメーターである。小さいナノ核は、 t とともに急速に数が増大し、定常状態になった。この定常状態では、生成する核と消滅する核の均衡が保たれた状態で、ゆらぎが非常に大きいことを示唆している。大きい N ほど、 $f(N, t)$ がゆっくりと増大した。図7 (b) は、ナノ核生成の実体の模式図である。最初に小さいナノ核が生成し、徐々に大きいナノ核が現れてくる様子が明らかになった。

図8は N に対する σ_e の模式図である。従来、Gibbs-Thomson プロットから得られている $\sigma_e(\text{macro})$ は、 $\sigma_e(\text{macro}) \cong 88 \times 10^{-3} \text{ Jm}^{-2}$ である⁴⁾。よって、 $\sigma_e(\text{nano}) \cong (1/5) \sigma_e(\text{macro})$ は非常に小さいことがわかった。これよりナノ核の形とサイズは、ゆらぎが非常に大きいことがわかった。また不均一核生成であるので、ナノ核の形は二次元核であることがわかった。

3.2 新しい核生成理論と基礎方程式⁶⁾

CNT は、 $f(N, t)$ が次式の境界条件を満足するとした。

$$\sum_{N=1}^{N_{\max}} f(N, t) = f(1, 0) = \nu_0 \gg 1 \text{ for } t = 0$$

$$= f(N_{\max}, \infty) = 1 \text{ (or a finite small value)}$$

$$\text{for } t = \infty \quad (5)$$

ここで N_{\max} はある t における最大の N で、 ν_0 は閉じた系での総粒子数である。よって明らかに確率過程における規格化条件を満たさないので、 $f(N, t)$ は分布関数ではあり

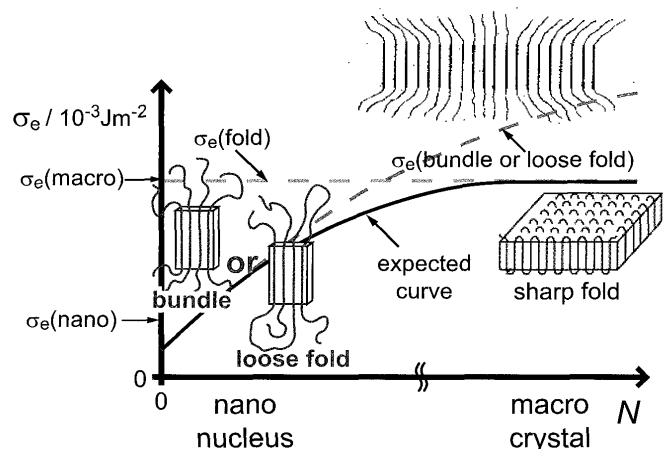


図8 N に対する端面の自由エネルギー σ_e の模式図。ナノ核では loose fold や bundle 的な二次元核が生成し、成長とともに sharp fold が形成することがわかった。

得ない。また核生成を線形逐次過程と仮定し、 $f(N, t)$ を用いた速度論的方程式を以下の式のように提唱した³⁾。

$$\partial f(N, t) / \partial t \equiv I(N-1, t) - I(N, t) \quad (6)$$

ただし

$$I(N, t) \equiv a'_N f(N, t) - \beta'_{N+1} f(N+1, t) \quad (7)$$

ここで、 $I(N, t)$ は核生成速度であり、 a'_N と β'_{N+1} はそれぞれ、 N と $N+1$ 番目間の前方および後方への遷移確率である。(7) 式では $f(N, t)$ と $f(N+1, t)$ の異なるサイズの核 (質の異なるもの) 同士を交換しているため、 $I(N, t)$ は確率過程の“net flow”になりえない。つまり、CNT の基礎方程式は質量保存則を満足しない。

我々は

$$Q(N, t) \equiv Nf(N, t) / v_0 \quad (8)$$

により新しい質量分布関数を定義した。

$$\sum_{N=1}^{N_{\max}} Nf(N, t) = v_0 \quad (9)$$

なので、 $\sum_{N=1}^{N_{\max}} Q(N, t)$ はあらゆる t において 1 となり、規格化条件を満足する。 $Q(N, t)$ の意味は、閉じた系の中でサイズ N を持つすべての核に含まれる規格化された総粒子数である。CNT と同様に線形逐次過程を仮定し、確率過程における核生成の基礎方程式を以下のように提案した。

$$\partial Q(N, t) / \partial t \equiv -\partial j(N, t) / \partial N \quad (10)$$

ただし

$$j(N, t) \equiv a_N Q(N, t) - \beta_{N+1} Q(N+1, t) \quad (11)$$

ここで、 $j(N, t)$ は N から $N+1$ 番目への $Q(N, t)$ に関する規格化された net flow であり、 a_N と β_{N+1} はそれぞれ、 N と $N+1$ 番目間の前方および後方への遷移確率である。 $Q(N, t)$ を用いたので、(11) 式においては粒子同士を交換していることになる。従って、我々は質量保存則を満たす核生成の新しい基礎方程式を提案することができた。また $Q(N, t)$ を用いて結晶化度の t 発展を示すことができ、新理論の妥当性が検証された。

3.3 核生成の代替的観察法の有効性⁶⁾

$f(N, t)$ の t 発展を、 ΔT をパラメーターとしてプロットした (図 9)。 ΔT が大きいほど急速に $f(N, t)$ が増大し、 ΔT が小さくなると $f(N, t)$ はゆっくり増大した。 f

(N, t) の直線的に増大しているところを外挿し、核生成誘導時間 (τ) を得た。

図 10 に ΔT^{-1} に対する τ^{-1} をプロットした。横軸を ΔT^{-2} ではなく ΔT^{-1} にした理由は、3.1 で示したように、ナノ核は三次元核ではなく二次元核だからである。これより、実験式

$$\tau^{-1}(\Delta T) \propto \exp(-\gamma / \Delta T) \quad (12)$$

で、定数 γ は

$$\gamma = 1.8 \times 10^2 \text{ K} \quad (13)$$

であった。

同図に、マクロ結晶生成速度 $I(a, \Delta T)$ をプロットし

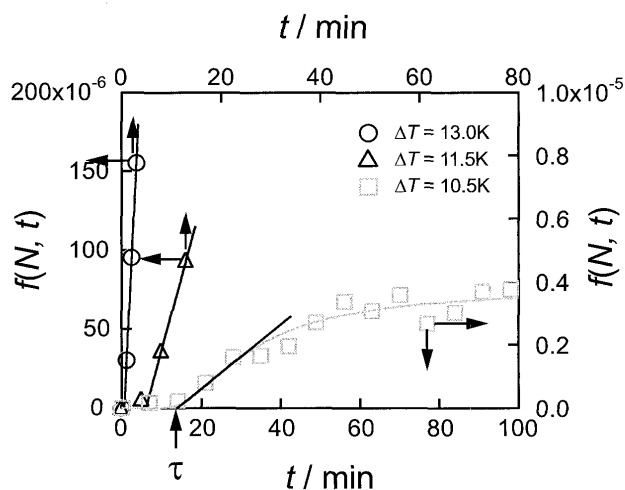


図 9 $f(N, t)$ の t 発展のプロット。パラメーターは過冷却度 ΔT 。 $N = 2.2 \times 10^4 \text{ rep.unit} > N^*$ についてプロットした。

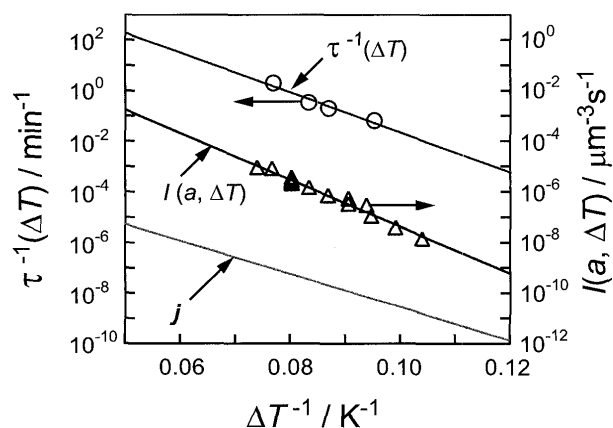


図 10 ΔT^{-1} に対するナノ核生成誘導時間 $\tau^{-1}(\Delta T)$ 、マクロ結晶生成速度 $I(a, \Delta T)$ および核生成の正味の流量 j のプロット。 τ^{-1} と $I(a, \Delta T)$ はそれぞれ、 $N = 2.2 \times 10^4 \text{ rep.unit} > N^*$ 、 $a \geq 1 \mu\text{m}$ についてプロットした。

た。ここで a はマクロ結晶のサイズで、 $a \geq 1 \mu\text{m}$ 以上の結晶について I を得た。実験式

$$I(a, \Delta T) \propto \exp(-C/\Delta T) \quad (14)$$

より、定数 C は

$$C = 2.1 \times 10^2 \text{ K} \quad (15)$$

であった。

また j は理論式であり、第 0 次近似として臨界ナノ核生成が核生成を律速すると仮定した。

$$j \propto \exp(-C/\Delta T) \quad (16)$$

ここで

$$C = (\Delta G^*/kT) \cdot \Delta T \quad (17)$$

である。3.1 で得たナノ核の速度論的因子を代入し

$$C = 1.5 \times 10^2 \text{ K} \quad (18)$$

を得た。図 10 に j をプロットした。

図 10 の三つの直線が平行なので、 $\gamma \cong C' \cong C$ より

$$\tau^{-1} \propto I \propto j \quad (19)$$

よって、臨界ナノ核生成がナノ核生成とマクロ結晶生成を律速していることが検証でき、ナノ核生成はマクロ結晶生成と対応することがわかった。そしてマクロ結晶生成観察による代替的核生成研究の有効性が結論できた。

加えて、(14)～(19) 式より結晶化誘導期が相分離過程ではなく、核生成過程によって律速されていることが明らかになり、十数年来の論争に決着がつけられた¹⁵⁾。

以上より、核生成制御による構造・物性制御の道が明らかにできた。これを実現したのが次の伸長結晶化である。

4. バルク融液からの均一核生成とナノ配向結晶体生成⁷⁾

4.1 ナノ配向結晶体の発見

4.1.1 顕微鏡的観察

偏光顕微鏡で観察すると、伸長歪み速度 $\dot{\epsilon}$ の増大とともに結晶形態が $\dot{\epsilon} = 2 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ を境にして通常の球晶から、顕微鏡の分解能を越えたサブミクロン以下の新規な微結晶体へと一変した (図 11)。

ここで球晶は、“折りたたみ鎖結晶”が積層した“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。よって高分子鎖は見掛け上無配向である。球晶の直径 (d) は、静置場 ($\dot{\epsilon} = 0$) では数百 μm と粗大であった

(図 11 (a))。 $\dot{\epsilon}$ が増大すると d は数十 μm に減少し、 $\dot{\epsilon} \leq 2 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ 迄はほぼ一定であった (図 11 (b))。

一方、 $\dot{\epsilon} \geq 2 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ で新たに見出された微結晶体は、図 11 (c) に示すように、明確な屈折率の異方性 (すなわち Retardation) を示したので、高分子鎖が伸長 (MD) 方向に高配向していることが分かった。

結晶化誘導時間 τ_i も、 $\dot{\epsilon}$ の増大とともに $\dot{\epsilon} = 2 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ を境にして球晶の 10^3 s (数十分) から微結晶体では 1 ms 以下へと百万分の一以下に激減した (図 12)。以下とした理由は超高速カメラの時間分解能が 1 ms だからである。固化終了時間も数時間から 10 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等を総合して、伸長歪み速度が増大すると結晶化メカニズムと生成結晶の構造・形態・物性が球晶から「ナノ配向結晶体, NOC」へと一変する「臨界伸長歪み速度 $\dot{\epsilon}^*$ 」が存在すると結論できた。 $\dot{\epsilon}^*$ は全ての観察結果から

$$\dot{\epsilon}^* = 2 \times 10^2 \text{ s}^{-1} \quad (20)$$

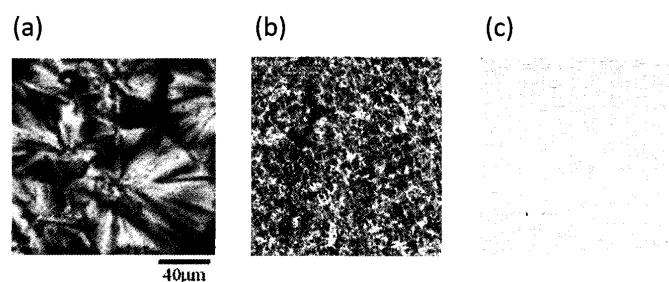


図 11 伸長結晶化物の偏光顕微鏡写真。ロールによる compression 方向 (through 方向) から観察したもの。(a) 静置場, (b) $\dot{\epsilon}(\text{S}) = 9 \text{ s}^{-1}$, (c) $\dot{\epsilon}(\text{L}) = 3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$: 超臨界伸長結晶化物。

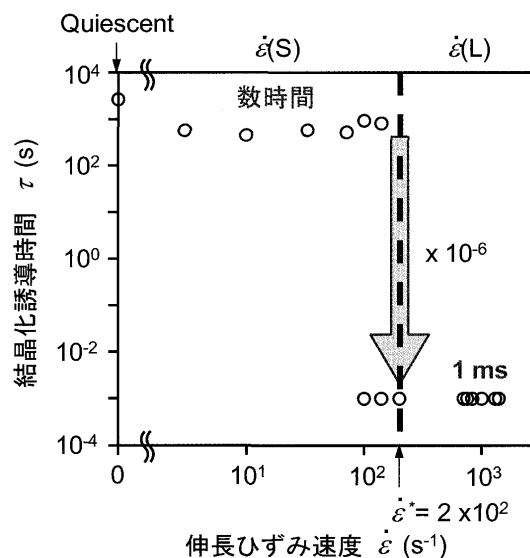


図 12 結晶化誘導時間 vs. 伸長歪み速度。

と決定できた。本稿では $\dot{\epsilon}^*$ 以上の $\dot{\epsilon}$ と「超臨界伸長結晶化」による生成物を $\dot{\epsilon}(L)$ 、 $\dot{\epsilon}^*$ 以下の $\dot{\epsilon}$ とその生成物を $\dot{\epsilon}(S)$ と名付ける。

4.1.2 NOCのX線の証拠

$\dot{\epsilon}(L)$ のSAXSパターンは伸長(MD)方向に配向した2点像を示した(図13(a))ので微結晶体がMDに配向していることが結論できた。2点像の解析から微結晶体のサイズを評価し $d = 26 \text{ nm}$ を得た。 d は±数nmという大きな分散を示した。Through, edge, endの3方向からのSAXS観察から微結晶体はほぼ球体であることがわかった。Throughの赤道方向のstreakは、MD方向に一次元的NOC連鎖が孤立して存在していることを示している。以上の結果から、図2下に模式的に示すように、微結晶体がナノ配向結晶体(NOC)であると結論できた。

一方、 $\dot{\epsilon}(S)$ 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(図13(b))、長周期 $L = 15 \text{ nm}$ の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WAXSパターンは、高分子鎖がMD方向に高配向した典型的な繊維パターンを示した(図13(c))。配向度を配向関数で評価すると0.9以上であった。 $\dot{\epsilon}(S)$ のWAXSパターンは典型的なDebye-Scherrerリングを示し、高分子鎖は見かけ上無配向であった(図13(d))。また、 $\dot{\epsilon}(L)$ のWAXSパターンでは231と161反射が明確に見えたので高秩序度相(a_2 form)であることがわかった。

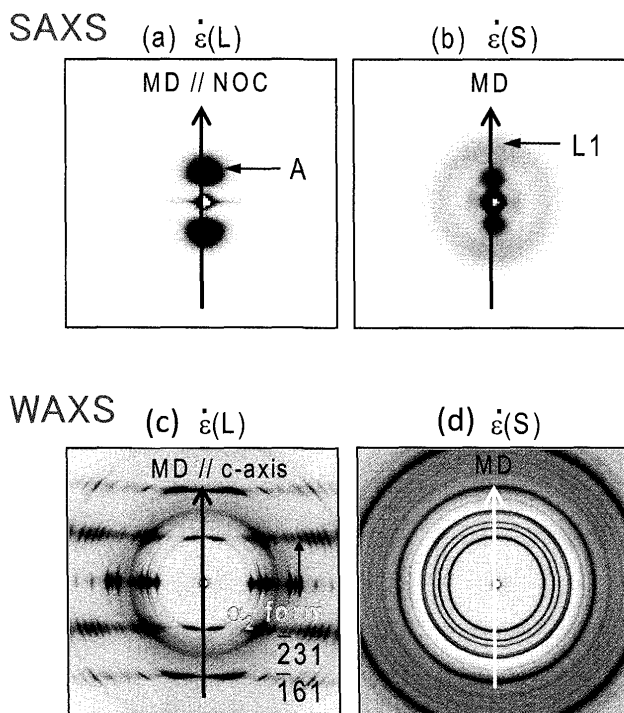


図13 伸長結晶化物のX線回折パターン。ロールによるcompress方向(through方向)から観察したもの。(a)と(c) $\dot{\epsilon}(L) = 3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ のSAXSとWAXS、(b)と(d) $\dot{\epsilon}(S) = 9 \text{ s}^{-1}$ のSAXSとWAXS。

た。対して $\dot{\epsilon}(S)$ では低秩序度相(a_1 form)であった¹³⁾。

4.1.3 NOCの結晶化度

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

$$\rho = M/V = 0.94 \text{ g/cm}^3 \quad (21)$$

であった。よって(3)と(21)式から、

$$\chi_c = 0.92 \pm 0.02 \quad \text{for } \dot{\epsilon}(L) \quad (22)$$

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

4.2 均一核生成の証拠とNOC生成メカニズム

結晶サイズから結晶の数密度 ν を求めた(図14)。不均一核生成を仮定するならば、一つの球晶もNOCも一つの核剤的不純物から発生する筈である。よって、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。

ν は臨界伸長歪み速度を境にして 10^9 倍も不連続的に増大した。核剤的不純物の数密度が 10^9 倍も増大することはあり得ない。何故ならば、全てのナノ結晶内に核剤的不純物が含まれていることはあり得ないからである。論理的に考えて、ナノ結晶内に核剤的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homogeneous nucleationの原理と同様である。よって「殆ど全てのナノ結晶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均一核生成に変わったことの実験的証拠なのである。4.1の τ_i が1ms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表している。

何故、高分子でバルク融液からの均一核生成が実現でき

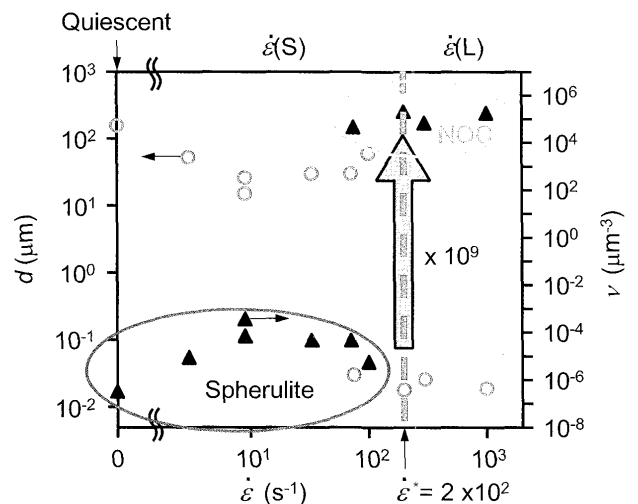


図14 結晶サイズと結晶数密度 vs. 伸長歪み速度。

たのか？

その答えは、高分子鎖が著しく伸長されるとバルク融液が“配向融液”へと変化するからである（図2）。臨界核形成の自由エネルギー（ ΔG^* ）は、配向融液中の方が等方融液中よりも圧倒的に小さい。よって核剤的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形成自由エネルギーも著しく小さくなるので、ナノ核は急速に成長して直ちに互いにぶつかりあい「ナノ配向結晶体」が生成するであろう。

以上の考察から、“臨界伸長歪み速度 $\dot{\epsilon}^*$ ”は、1) 伸長により発生した融液中高分子鎖の液晶的平行配列がエントロピー緩和によりガウス鎖（ランダムコイル）的形態へと緩和するまでの寿命 τ_s と、2) 核生成が完了するまでの核生成所要時間 τ_n とが、同程度になり拮抗する伸長歪み速度 $\dot{\epsilon}$ として次式により定義できる。

$$\tau_s \approx \tau_n \quad \text{for} \quad \dot{\epsilon} \approx \dot{\epsilon}^* \quad (23)$$

よって、 $\dot{\epsilon} (L) \geq \dot{\epsilon}^*$ では、エントロピー緩和により平行配列が消失する前に核生成が完了して高分子鎖の平行配列が固定される。

4.3 NOCの超高性能とその起源

ナノ配向結晶体は、シート状融液結晶化物（＝成形物）としては最大の引張破断強度（ $\sigma_B = 210 \text{ MPa}$ ）を示した。 σ_B を比重 ρ で割った比強度（ $\sigma_s = \sigma_B / \rho = 220 \text{ MPa}$ ）は自動車用鉄鋼の数倍であり、重量あたりで比較すると鉄鋼の数倍の超高性能を示した。

耐熱温度（ T_d ）は平衡融点近傍の 170°C 以上を示した（図15）。従来のiPPの耐熱温度は 120°C なので 50°C 以上も高くなり、スーパーエンジニアリングプラスチック（エンプラ）の条件を満足する高耐熱性が得られた。

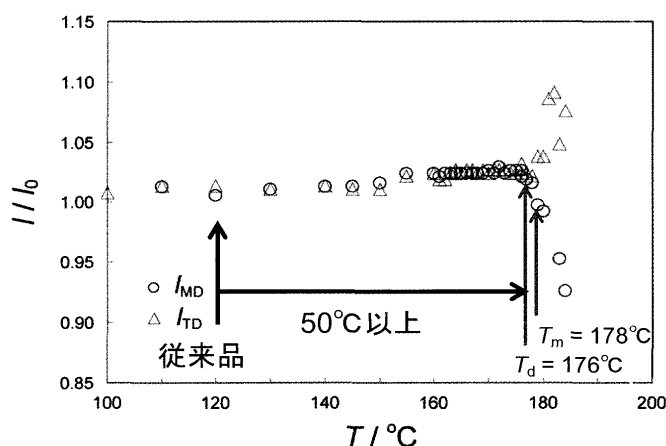


図15 NOCの還元試料長 vs. 熱処理温度。還元試料長は室温の長さに対する比で定義した。熱変形が3%未満である上限温度を耐熱温度と定義した。

さらにNOCはnano構造体で可視光を散乱しないためにポリスチレン（PS）以上の高透明性を示した。

本研究に用いた高分子鎖を引き伸ばしたと仮定すると、 M_w （または M_n ）から長さは約 $2 \mu\text{m}$ である。一方、ナノ結晶体の直径が約 20 nm である。よって、一本の高分子鎖は約百個のナノ結晶体を結びつけていることになる。図2に示したNOCの構造が鎧に似ているので、われわれは“鎧モデル”と名付けた。

剛性と靱性が両立した超高性能を示す起源は、NOCが共有結合分子鎖によって3次元的に繋がった“鎧モデル構造”をとっているからである。この原理は、無機のナノテクノロジーで知られているHall-Petch's lawと同じである^{16,17)}。

NOCは χ_c が高いので、結晶体界面は非常に狭く、タイ分子鎖や分子鎖の絡み合いで占められている。これは、compression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ことなく急速に成長したために、NOC界面に絡み合いが追いやられた結果による。

5. ま と め

我々はSAXSを用いて世界で初めてナノ核生成の直接観察に成功した。ナノ核のサイズ分布 $f(N, t)$ を得て、ナノ核は形とサイズにおいてゆらぎが非常に大きいという、ナノ核生成の実体を明らかにした。

核生成を確率過程とみなし、規格化条件を満たす質量分布関数 $Q(N, t)$ を導入した。また質量保存則を満足する、 $Q(N, t)$ に関する新しい核生成の基礎方程式を提案した。これらは、CNTで発見した規格化条件と質量保存則を満たさないという重大な問題点を解決した。

$f(N, t)$ の ΔT 依存性を得て、ナノ核生成の誘導時間 τ とマクロ結晶生成速度 I 、理論式の j との ΔT 依存性を比較した。その結果 $\tau^{-1} \propto I \propto j$ を得て、ナノ核生成とマクロ結晶生成が対応することを示し、マクロ結晶生成観察によるナノ核生成の代替的研究が有効であることを明らかにした。

高分子は巨大な鎖状分子から出来ている。よって高分子の核生成過程は高分子鎖が滑り拡散により融液中の絡み合いをほどこしながら結晶格子へと配列していく、高分子特有なトポロジ的な過程である。

我々は高分子過冷却融液を“押しつぶす”ことにより極限的な“伸長結晶化”することに成功した。高分子バルク融液を、ある臨界の伸長歪み速度以上（超臨界歪み速度と呼ぶ）で結晶化させると、通常の不均一核生成が均一核生成に変わり、形態がマクロな球晶構造からナノメートルサイズのナノ配向結晶体（nano-oriented crystals, NOC）に一変することを発見した。NOCは比強度（重量当たりの引っ張り強度）が鋼鉄の数倍で高透明性、高耐熱性を示す“超高性能高分子材料”であることが分かった。超高性能

汎用高分子材料を創製しエンブレや金属を代替えることにより省資源、省エネルギー型の持続型社会作りに貢献できるであろう。

謝 辞

核生成に関する放射光実験は、高輝度光科学研究センター (JASRI) SPring-8 で行った (課題 No.2004B0271-NL2b-np, 2006A1576)。核剤を提供してくださいました株式会社 ADEKA に深く感謝いたします。

伸長結晶化研究の一部は科学技術振興機構 (JST) の育成研究と、資源活用型研究プロジェクトとして行った。放射光実験は SPring-8 (課題 No.2006A1304 - 2009B1385) で行なった。共同研究者であるサンアロマー (株) 鷺山氏と JASRI 佐々木園氏のご協力に感謝します。

参 考 文 献

- 1) V. R. Becker and W. Döring: *Ann. Phys.* **24** (1935) 719
- 2) D. Turnbull and J. C. Fisher: *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 71
- 3) J. Frenkel: *Kinetic theory of liquid*, (Dover Publications, Inc., 1946).
- 4) S. K. Ghosh, M. Hikosaka, A. Toda, S. Yamazaki, and K. Yamada: *Macromol.* **35** (18) (2002) 6985
- 5) K. Okada, K. Watanabe, I. Wataoka, A. Toda, S. Sasaki, K. Inoue, and M. Hikosaka: *Polymer*, **48** (2007) 382
- 6) K. Okada, K. Watanabe, A. Toda, S. Sasaki, K. Inoue, and M. Hikosaka: *Polymer*, **48** (2007) 1116
- 7) K. Okada, J. Washiyama, K. Watanabe, S. Sasaki, H. Masunaga, and M. Hikosaka: *Polymer J.* in press.
- 8) R. L. Cormia, F. P. Price, and D. Turnbull: *J. Chem. Phys.* **37** (1962) 1333
- 9) M. Hikosaka: *Polymer*, **28** (1987) 1257
- 10) M. Hikosaka: *Polymer*, **31** (1990) 458
- 11) K. Okada, K. Watanabe, T. Urushihara, A. Toda, and M. Hikosaka: *Polymer*, **48** (2007) 401
- 12) L. E. Alexander: *X-ray diffraction methods in polymer science*, (Kagaku Dohjin, 1973).
- 13) M. Hikosaka and T. Seto: *Polymer J.* **5** (1973) 111
- 14) R. P. Qirk and M. A. A. Alsamarriaie: *Polymer Handbook*,

(Awiley-interscience, 1989).

- 15) M. Imai, K. Mori, T. Kizukami, K. Kaji, and T. Kanaya: *Polymer*, **33** (1992) 4457
- 16) H. D. Eshelby, F. C. Frank, and F. R. N. Nabarro: *Phil. Mag.* **42** (1951) 351
- 17) E. O. Hall: *Proc. Phys. Soc.* **B64** (1951) 747

(2010年3月26日受理)

Review

First Direct Observation of Nano-nucleation and Homogeneous Nucleation from the Bulky Melt of Polymer

Kiyoka N. Okada and Masamichi Hikosaka

We succeeded in observing nano-nucleation by means of small angle X-ray scattering for the first time, which had been impossible to observe for about 80 years due to technical problems. We obtained size distribution $f(N, t)$ of nano-nucleus and clarified the real-image of nano-nucleation. We also introduced "mass distribution function $Q(N, t)$ " and proposed a new basic equation of the mass conservation law. This solved the serious problem in classical nucleation theory, where so called "fundamental kinetic equation" does not satisfy the mass conservation law.

Polymer nucleation is the process of disentanglement and chain sliding diffusion along the chain axis due to the topological nature of chain-like polymers. We showed that nucleation and morphology changed under large elongational strain field: they discontinuously changed from heterogeneous to homogeneous ones and from spherulite to "nano-oriented crystals (NOC)", respectively, when the elongational strain rate increased larger than a critical elongational strain rate. Physical properties of the NOC were significantly improved.

Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University, Kagamiyama 1-7-1, Higashi-hiroshima city, Hiroshima 739-8521, Japan

Innovation Plaza Hiroshima, Japan Science and Technology Agency (JST), Kagamiyama 3-10-23, Higashi-hiroshima city, Hiroshima 739-0046, Japan