結晶性高分子のつくる構造

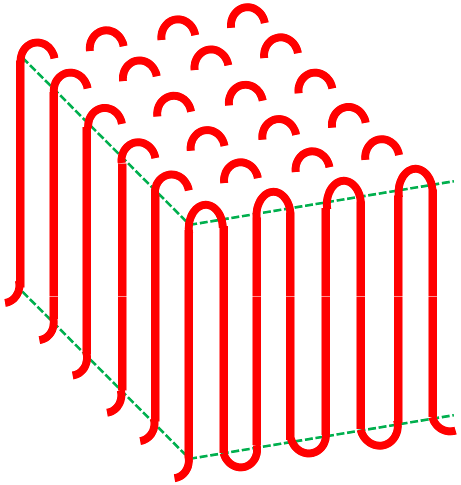
広島大学 大学院総合科学研究科
戸田昭彦

折り畳み鎖単結晶の立体形: 折り畳み鎖の立体障害に由来

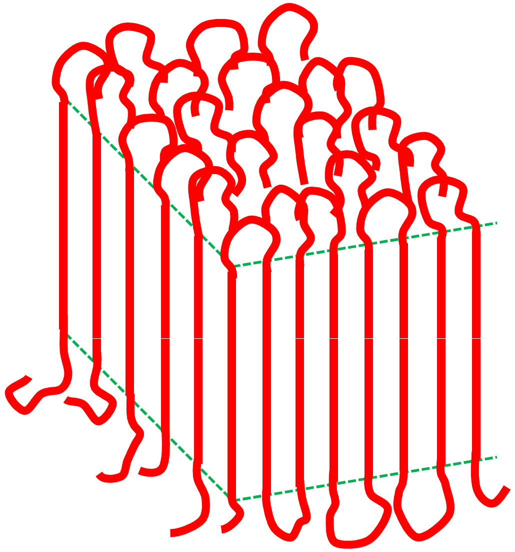
高分子結晶の高次組織: 球晶形成機構

“Polymer Single Crystals” by P. H. Geil

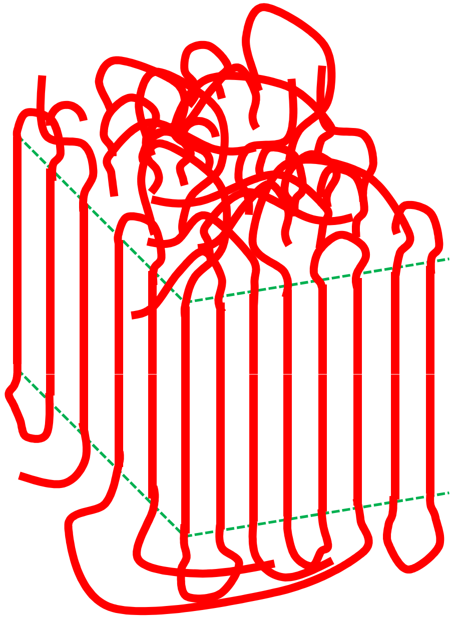
Fold の構造



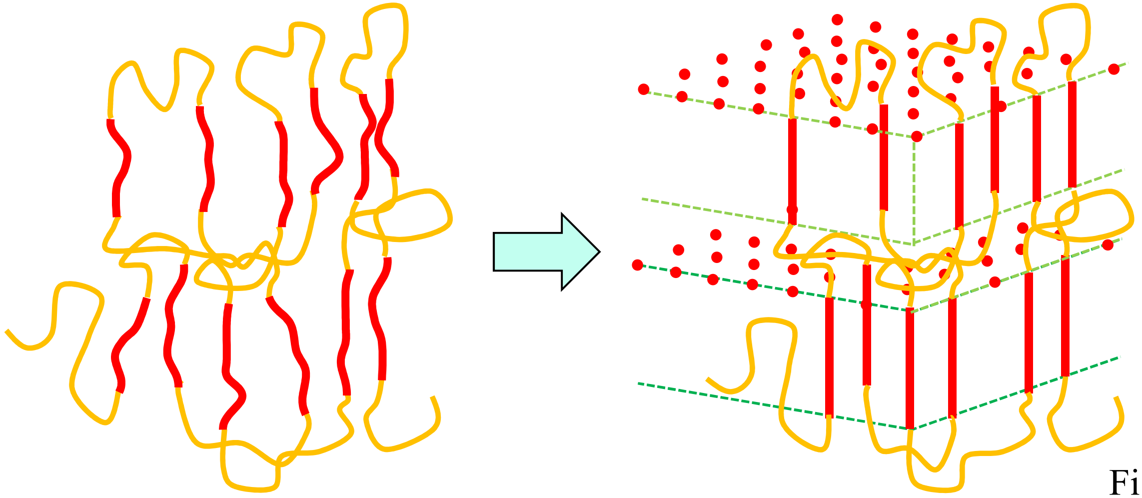
Regular



Adjacent



Random
(Switchboard)



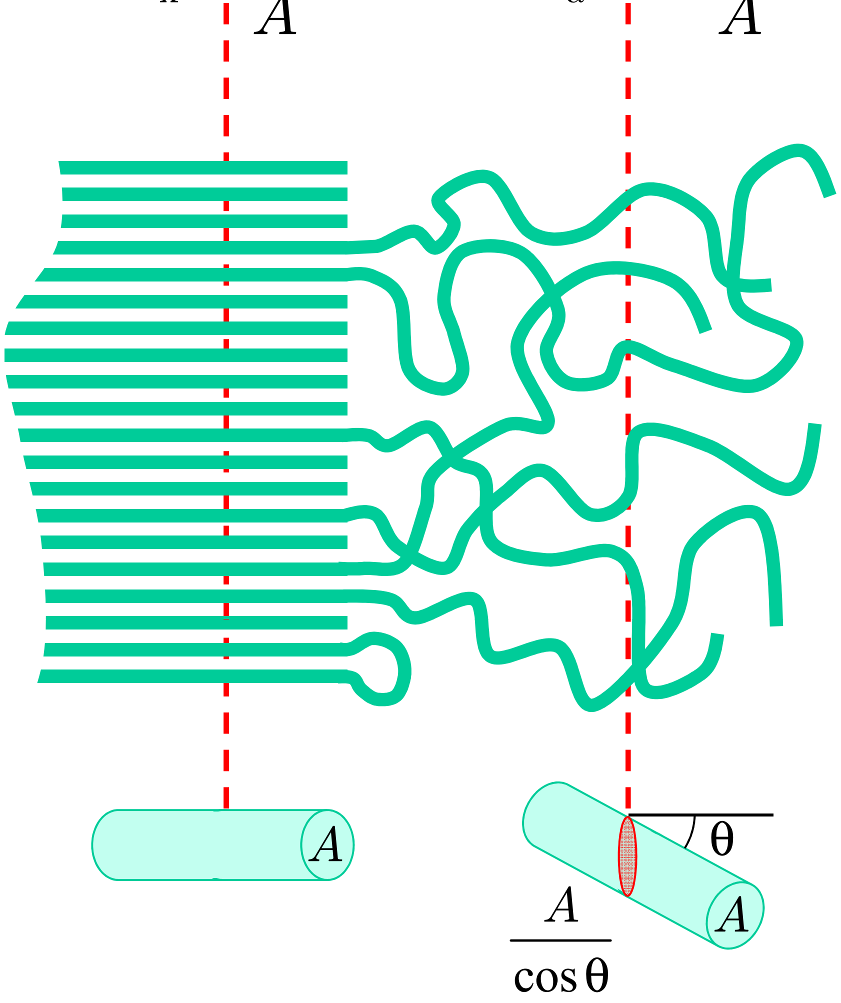
Solidification
(Frozen)

Fisher: *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 1319

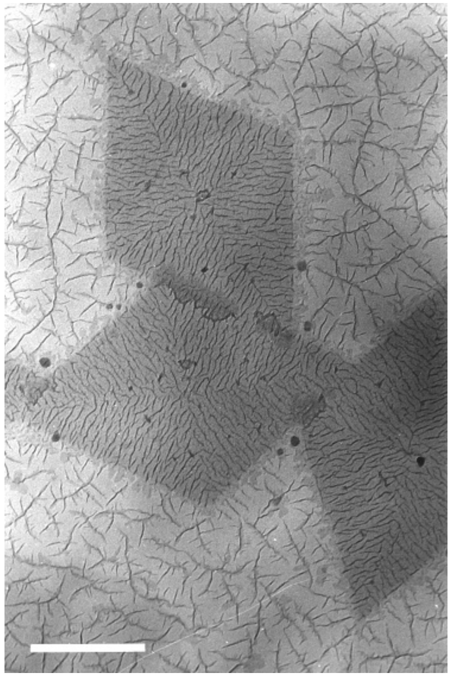
$$N_x = \frac{1}{A}$$

$$N_a = \frac{\langle \cos\theta \rangle}{A} = \frac{1}{A}\int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta \, d\theta = \frac{1}{2A}$$

$$N_a < N_x$$



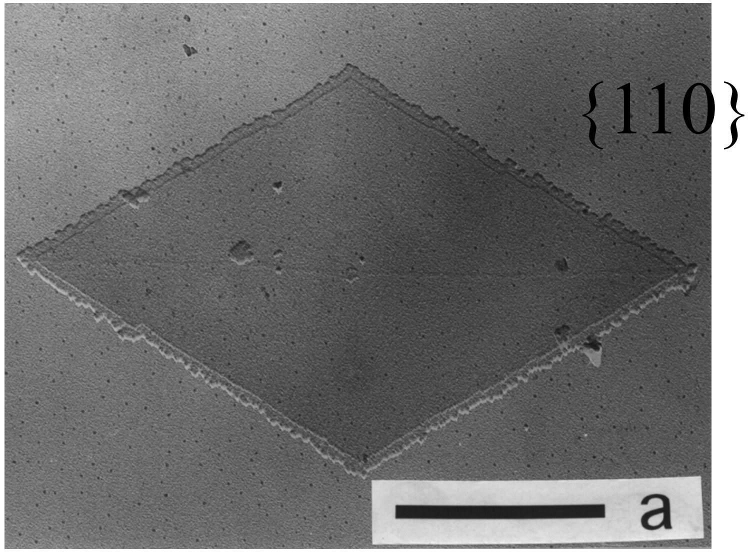
Flory: J Amer Chem Soc 84 ('62) 2857

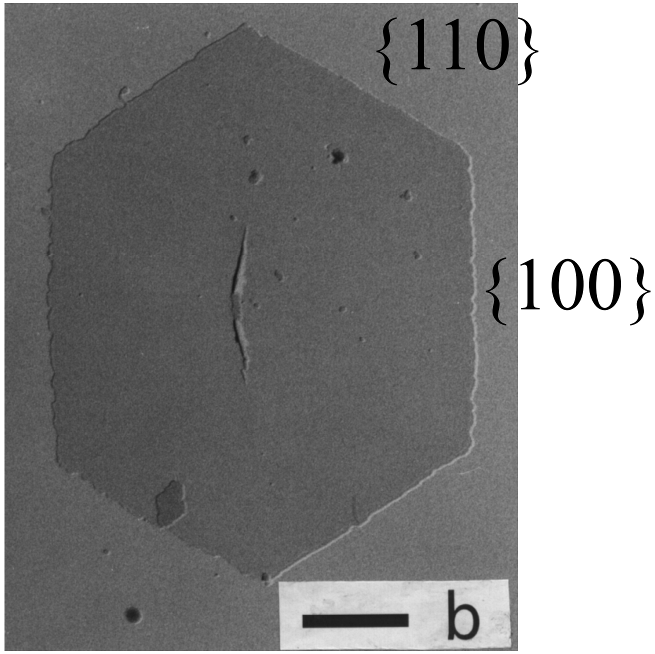


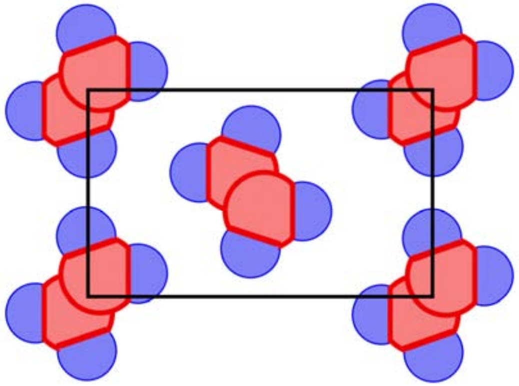
Wittmann, Lotz: J Polym Sci Phys 23 (85) 205

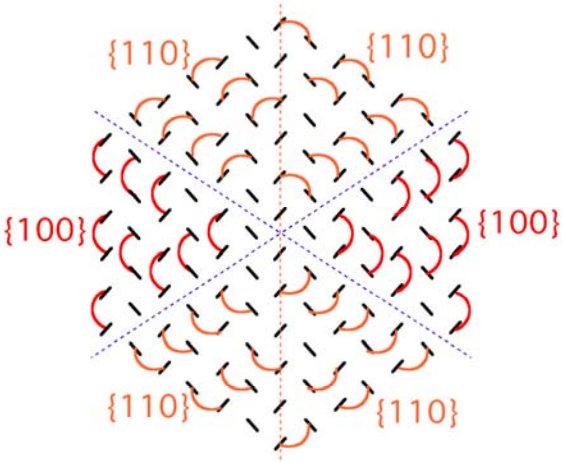
ポリエチレン単結晶（晶相・晶癖）

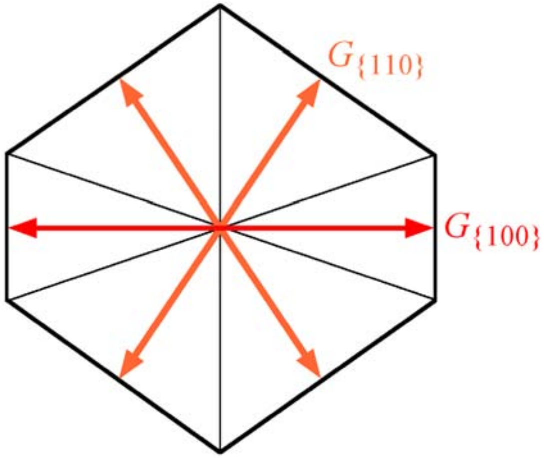
Polyethylene by TEM （1μm）



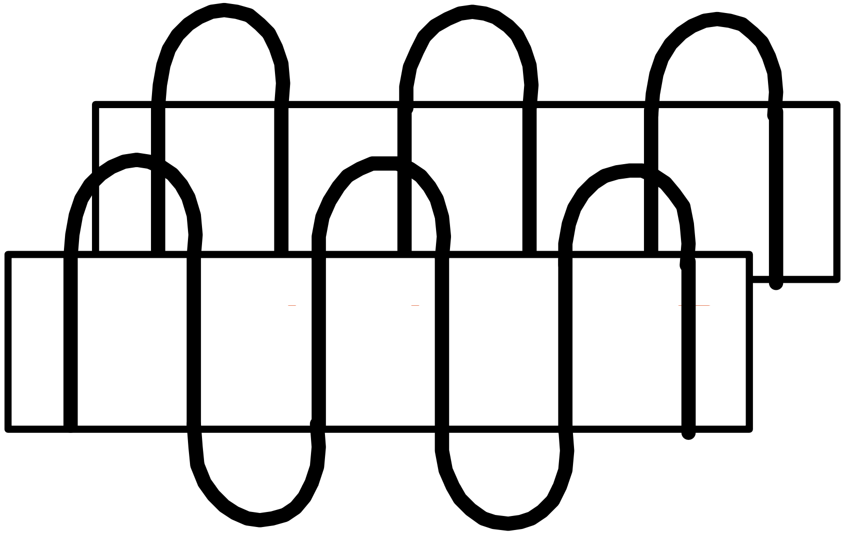








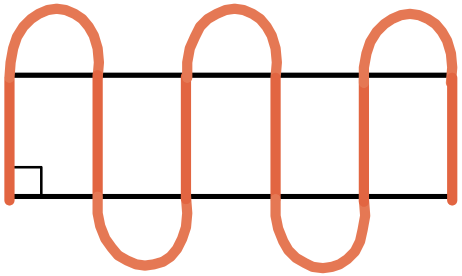
Stresses on the folding surface

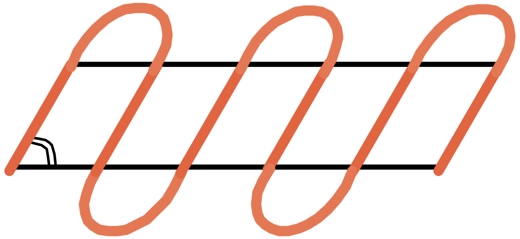


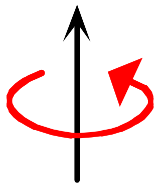
Lotz, Cheng: *Polymer* **46** ('05) 577

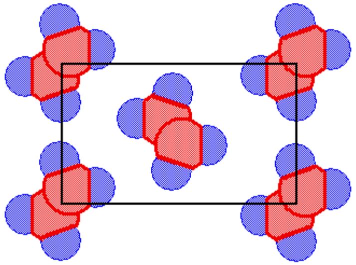
高分子結晶の立体形

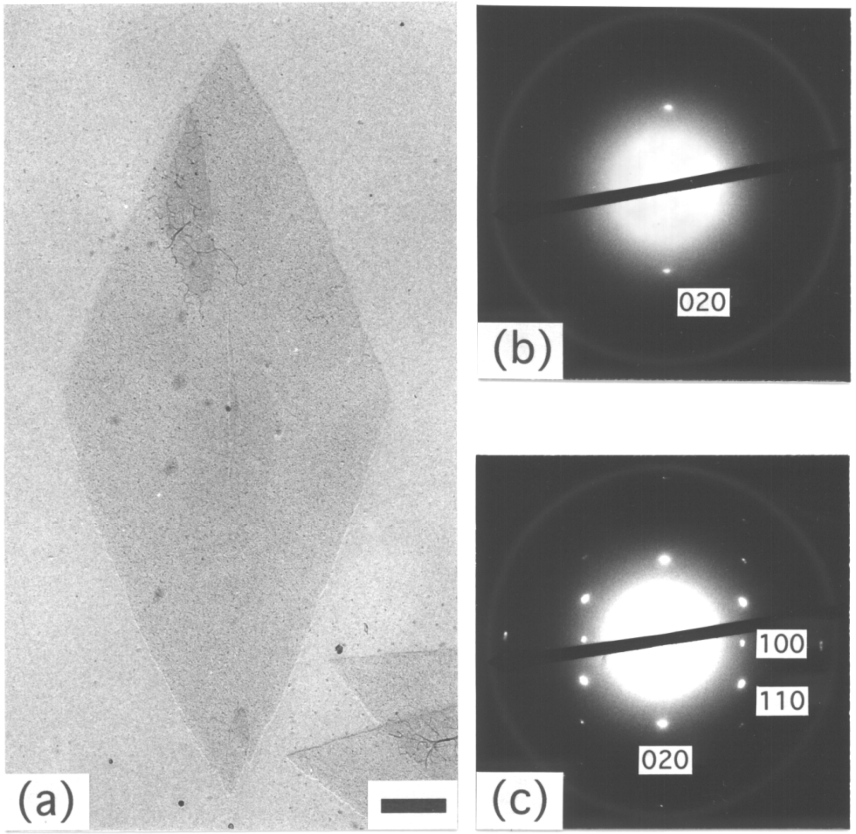
分子鎖傾斜の有・無









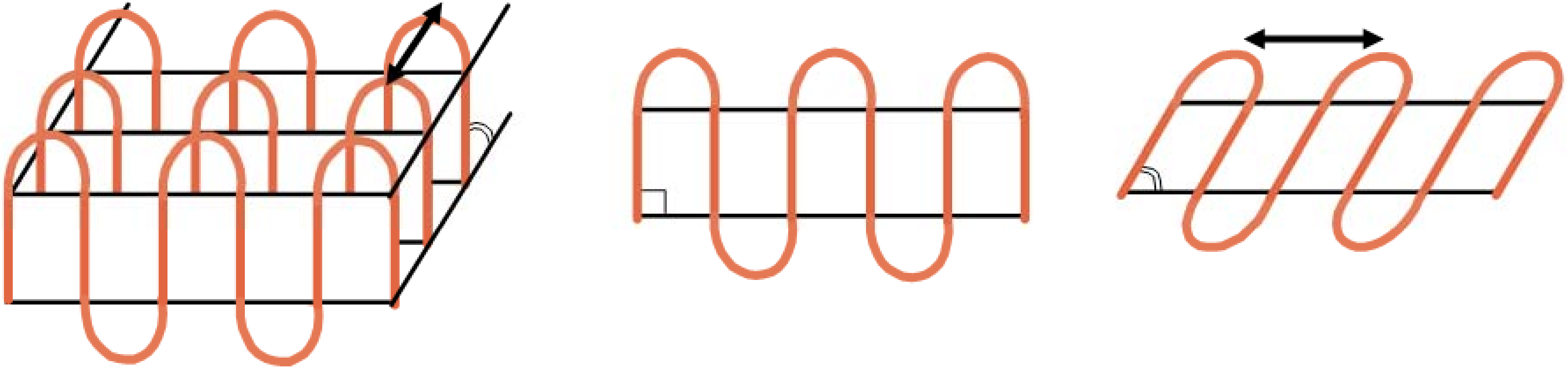


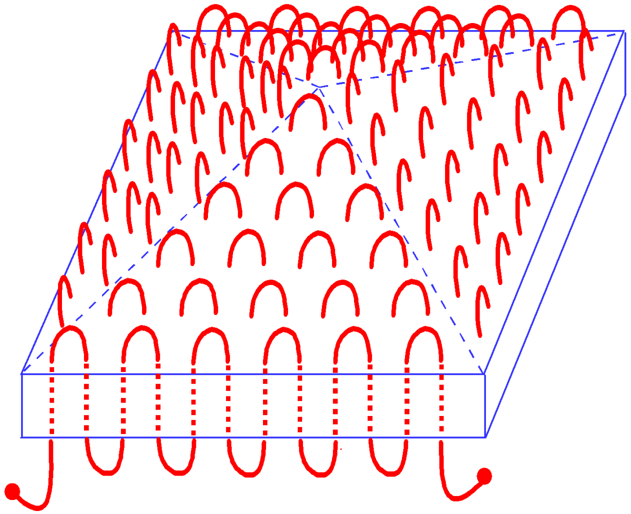
26 °

透過型電子顕微鏡

高分子結晶の立体形

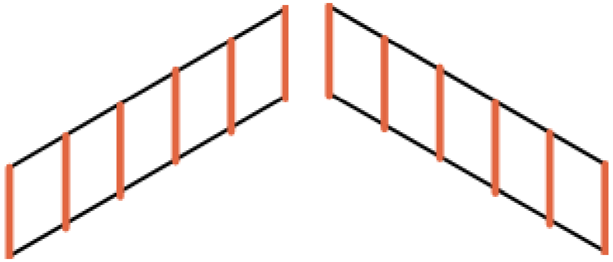
分子鎖傾斜の有・無

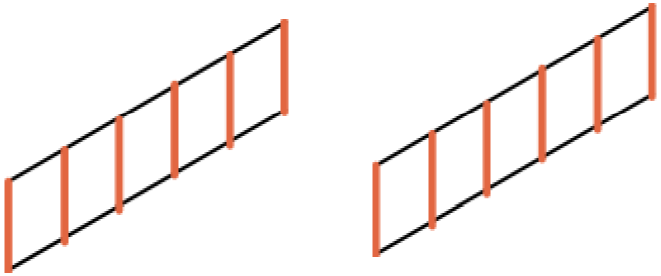




テント型
（中空ピラミッド型）

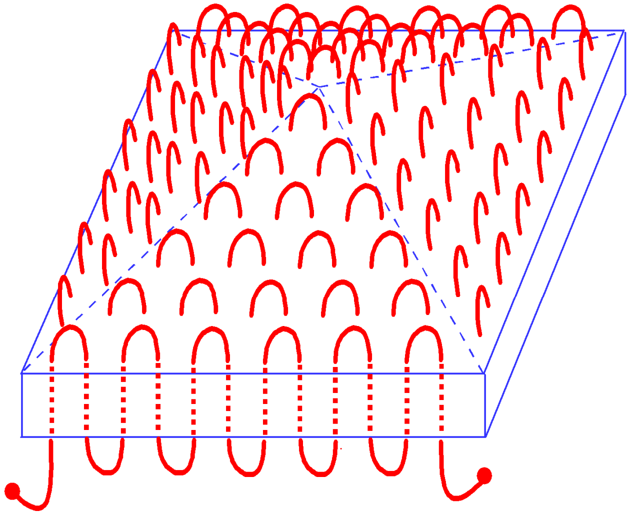
分子鎖傾斜時の立体形

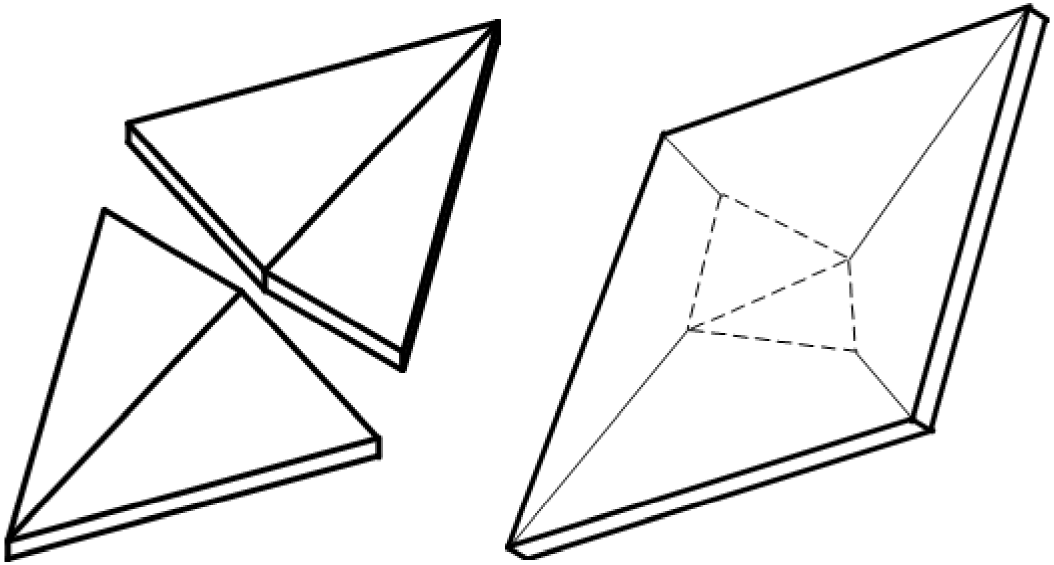




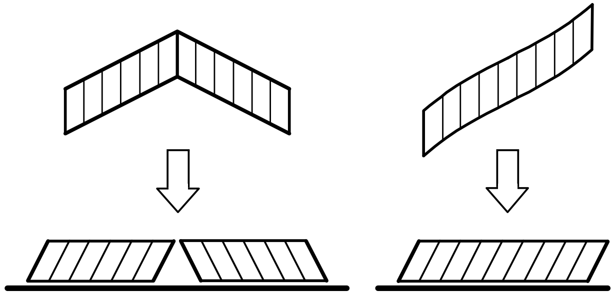
テント型
（中空ピラミッド型）

椅子型

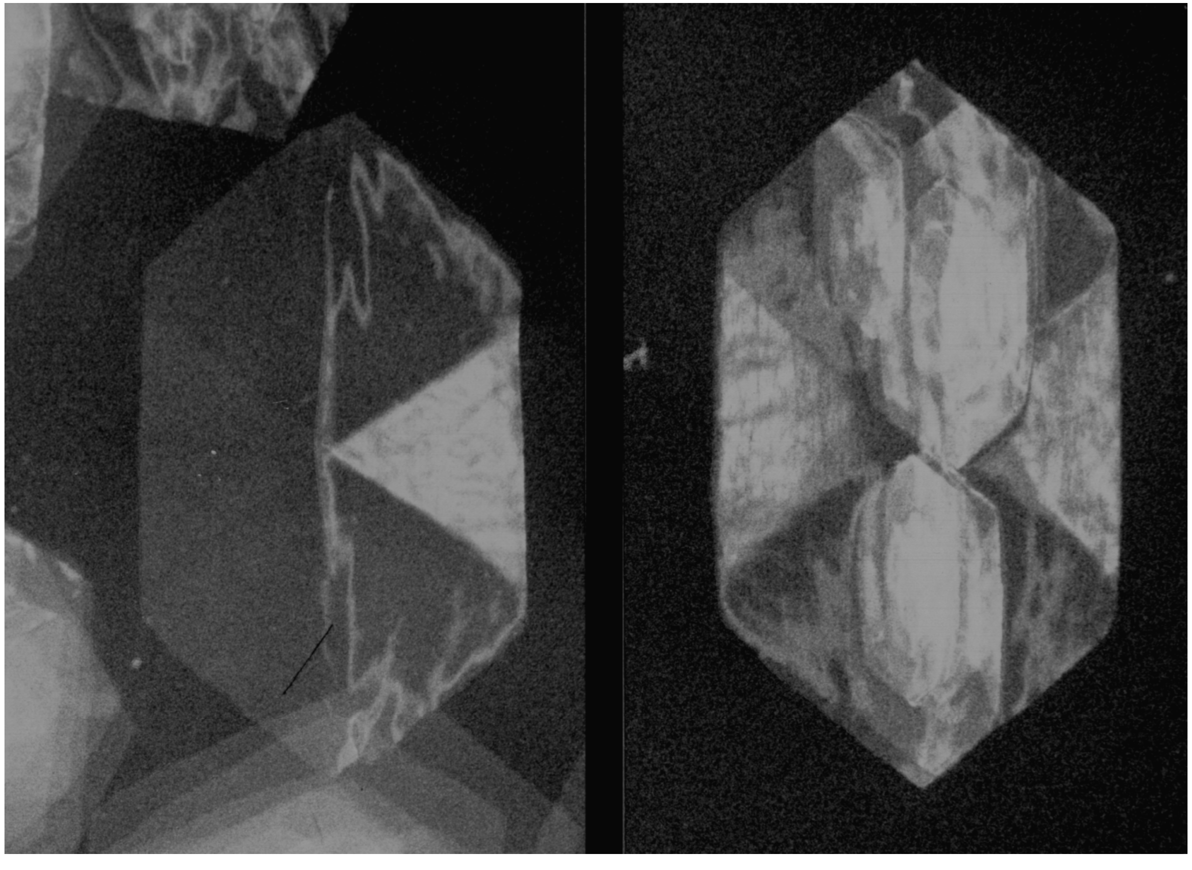


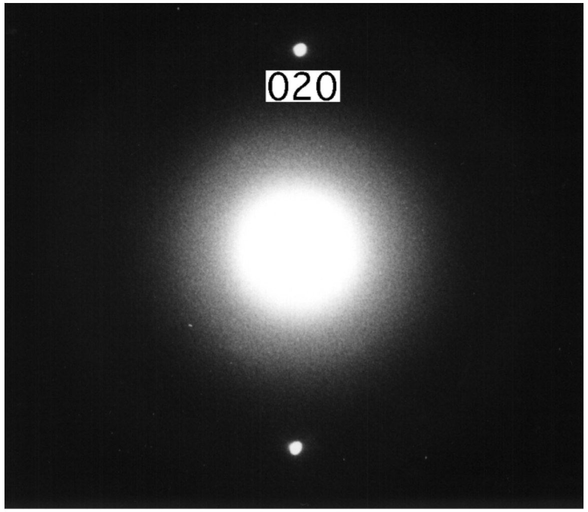


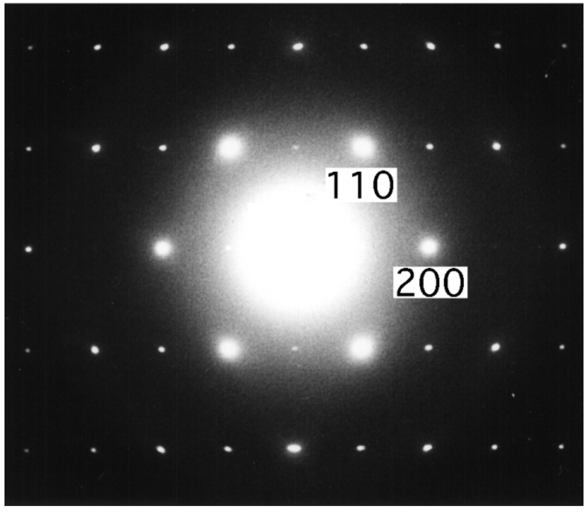
透過型電子顕微鏡
暗視野像（PE）



テント　　**椅子型**



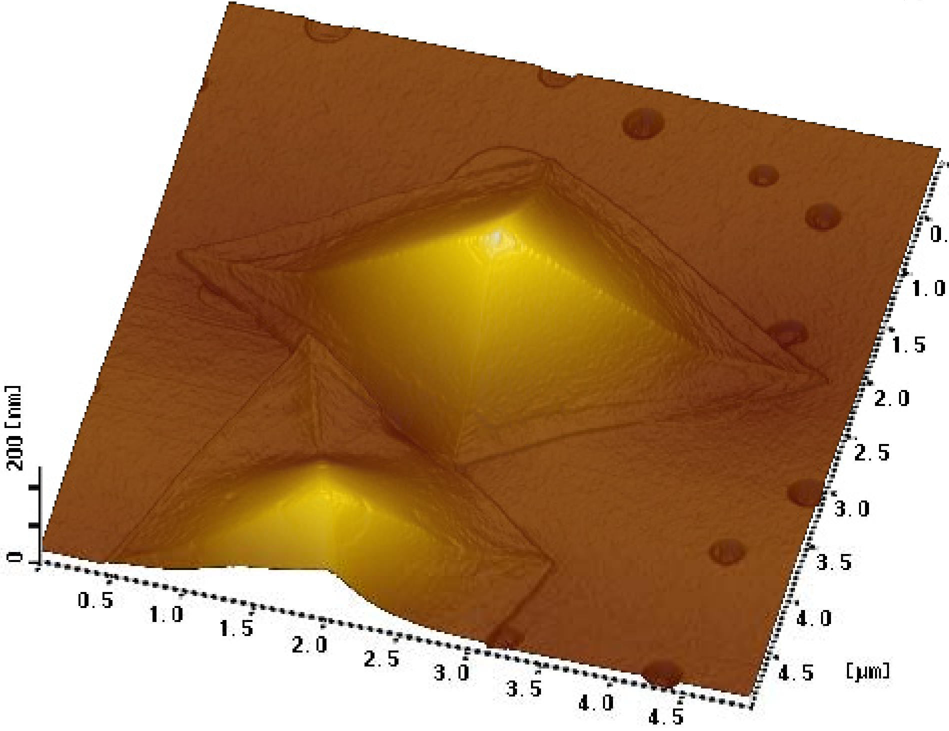




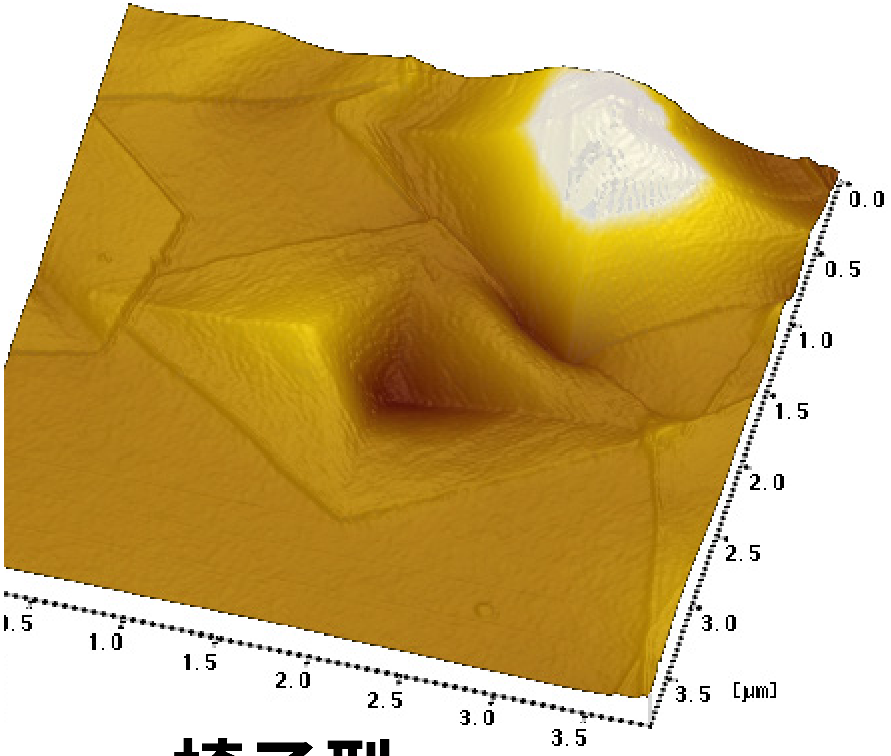
原子間力顕微鏡

立体像

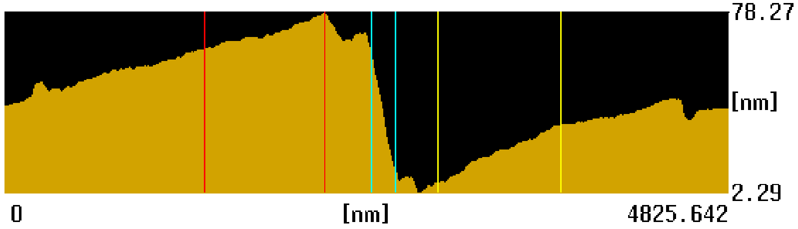
ＰＥのキシレン溶液からの結晶化



テント

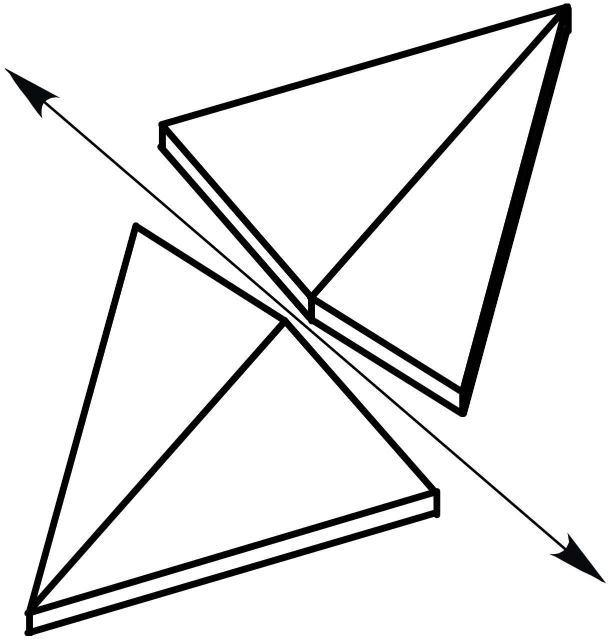


椅子型

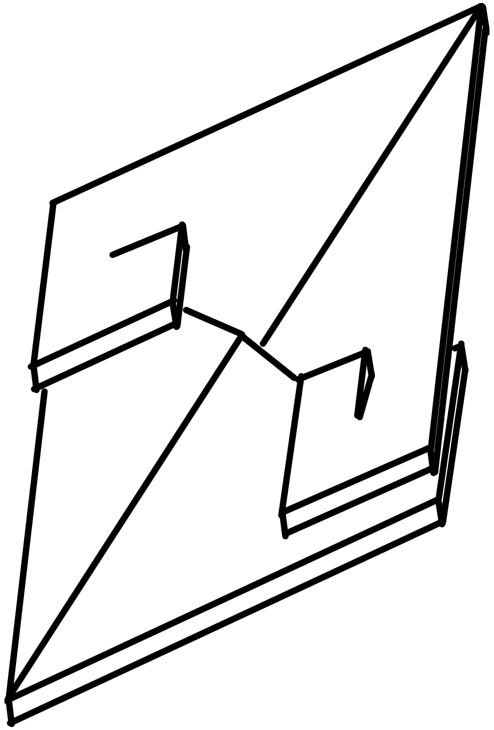


Toda, Okamura, Hikosaka, Nakagawa:
Polymer, **44** ('03) 6135

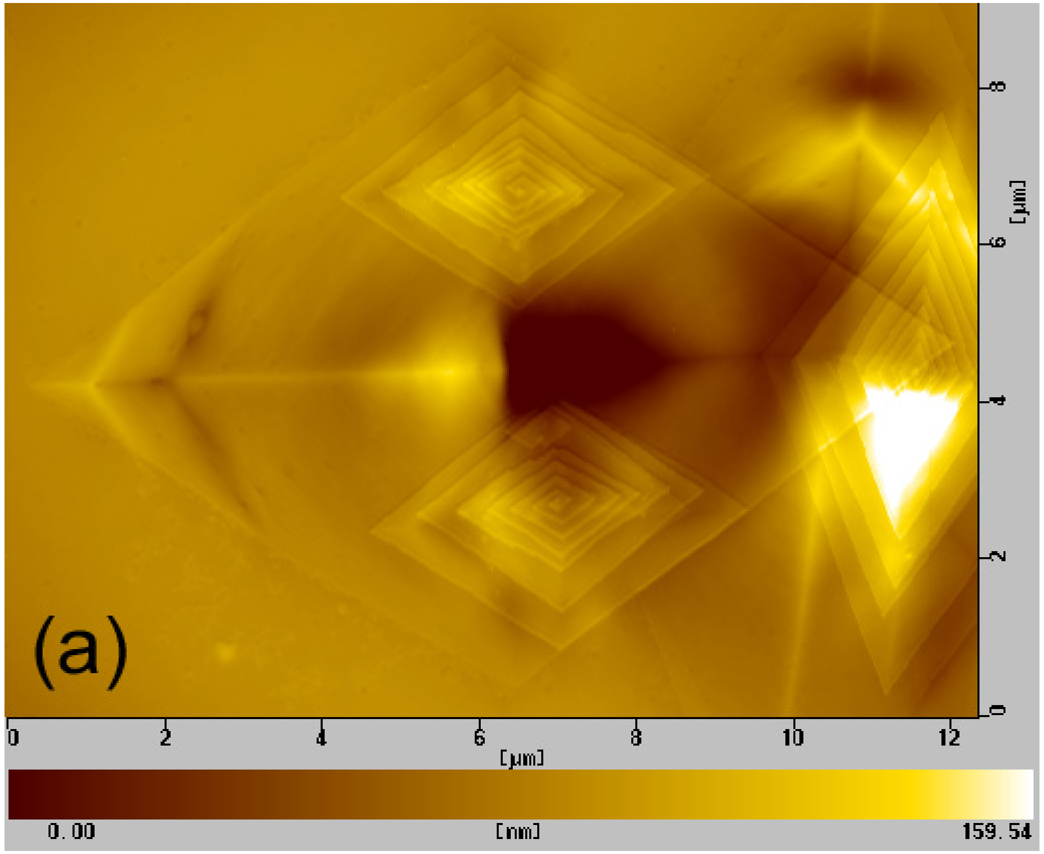
椅子型でのキラルなラセン転位の選択的・継続的形成

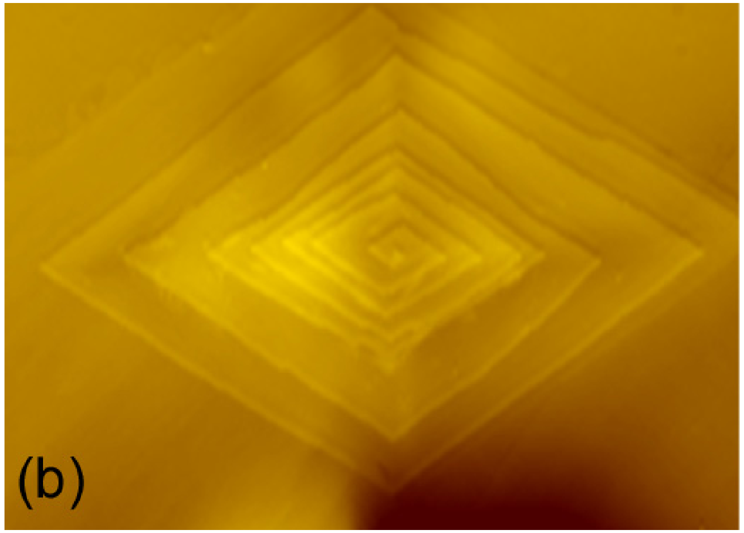


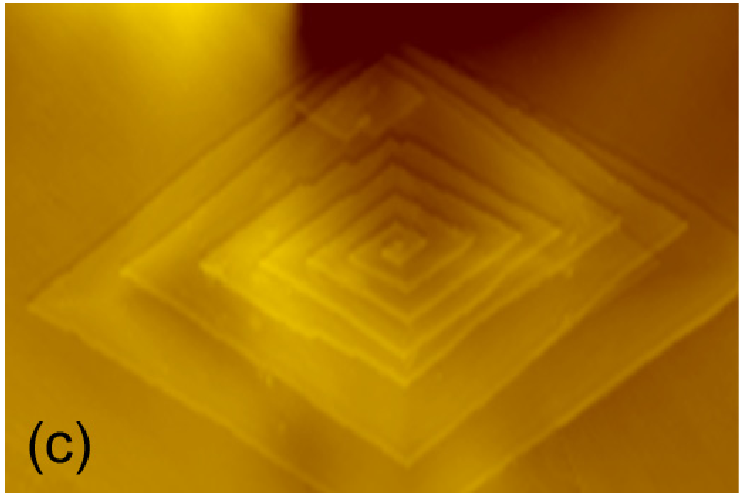
椅子型結晶

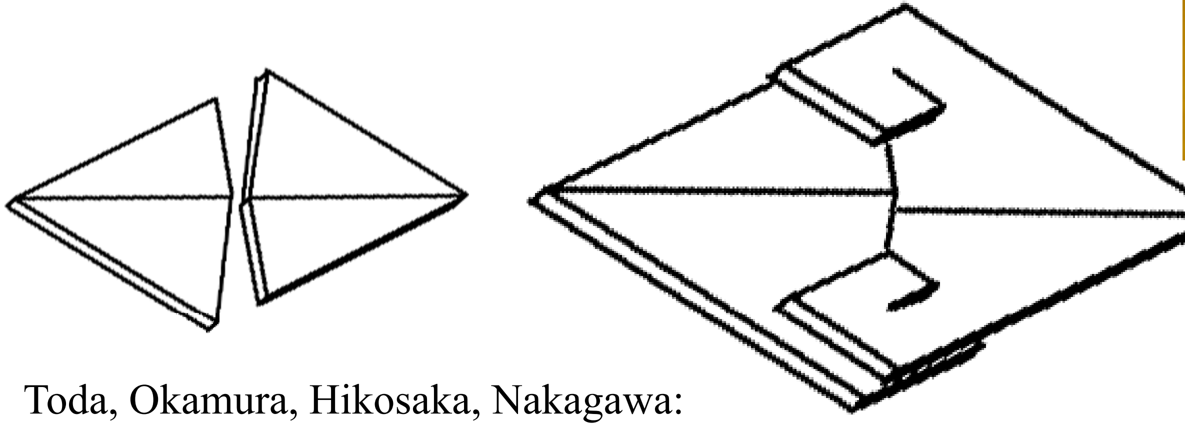


キラル対称性の局所的破れ







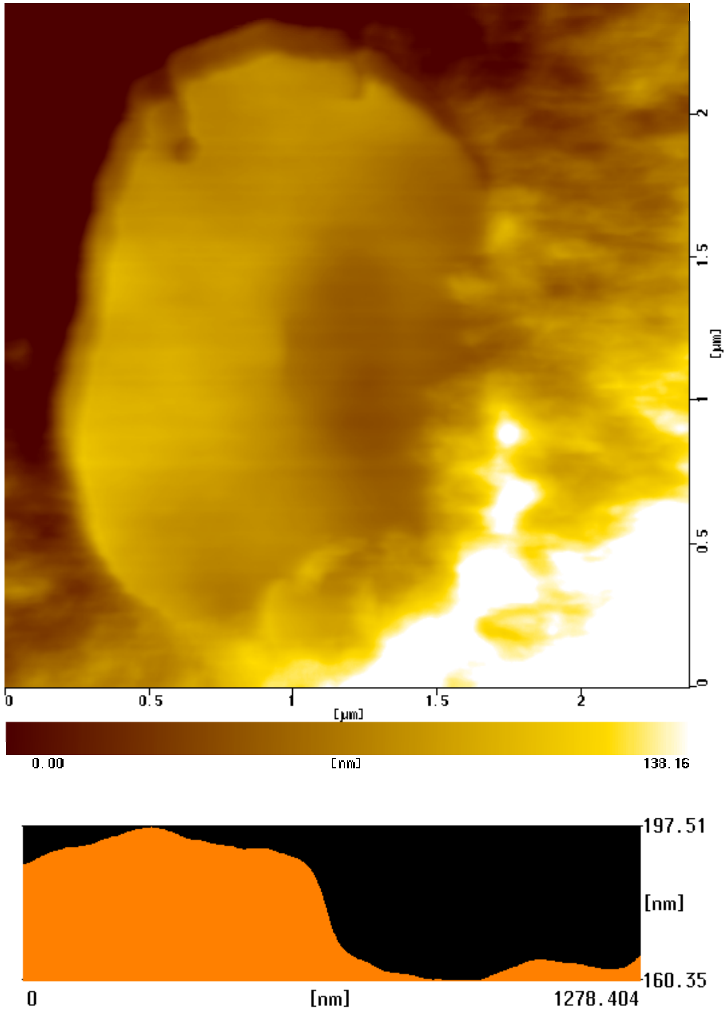


Toda, Okamura, Hikosaka, Nakagawa:
Polymer, **44** ('03) 6135

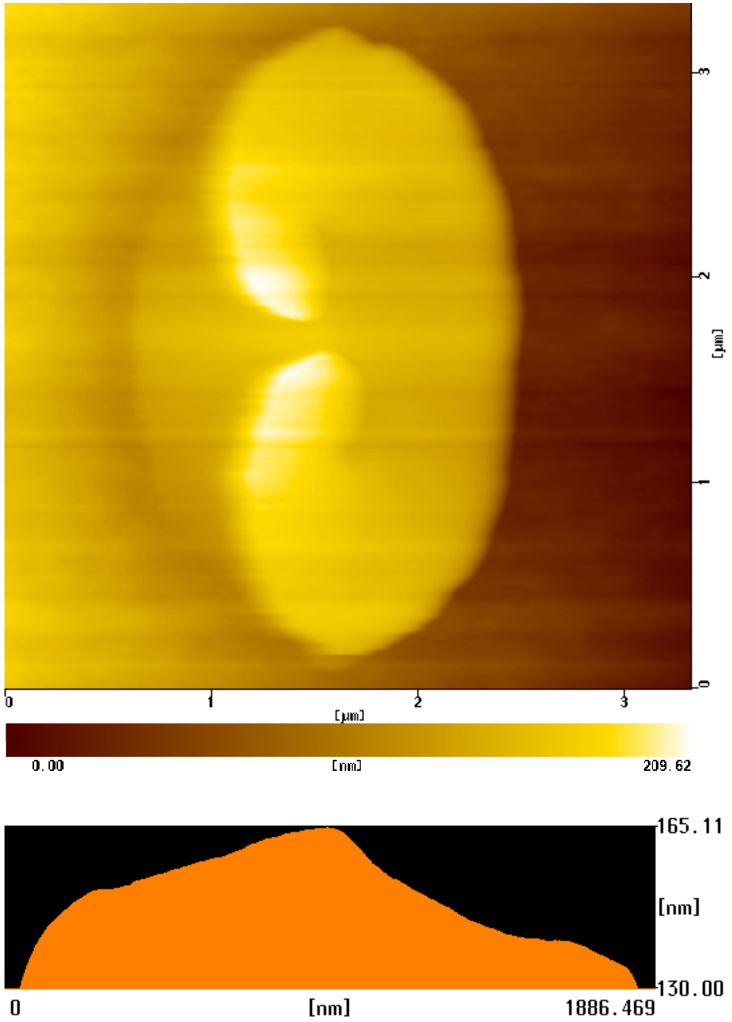
立体像

ＰＥのメルトからの結晶化

126℃ 10sec



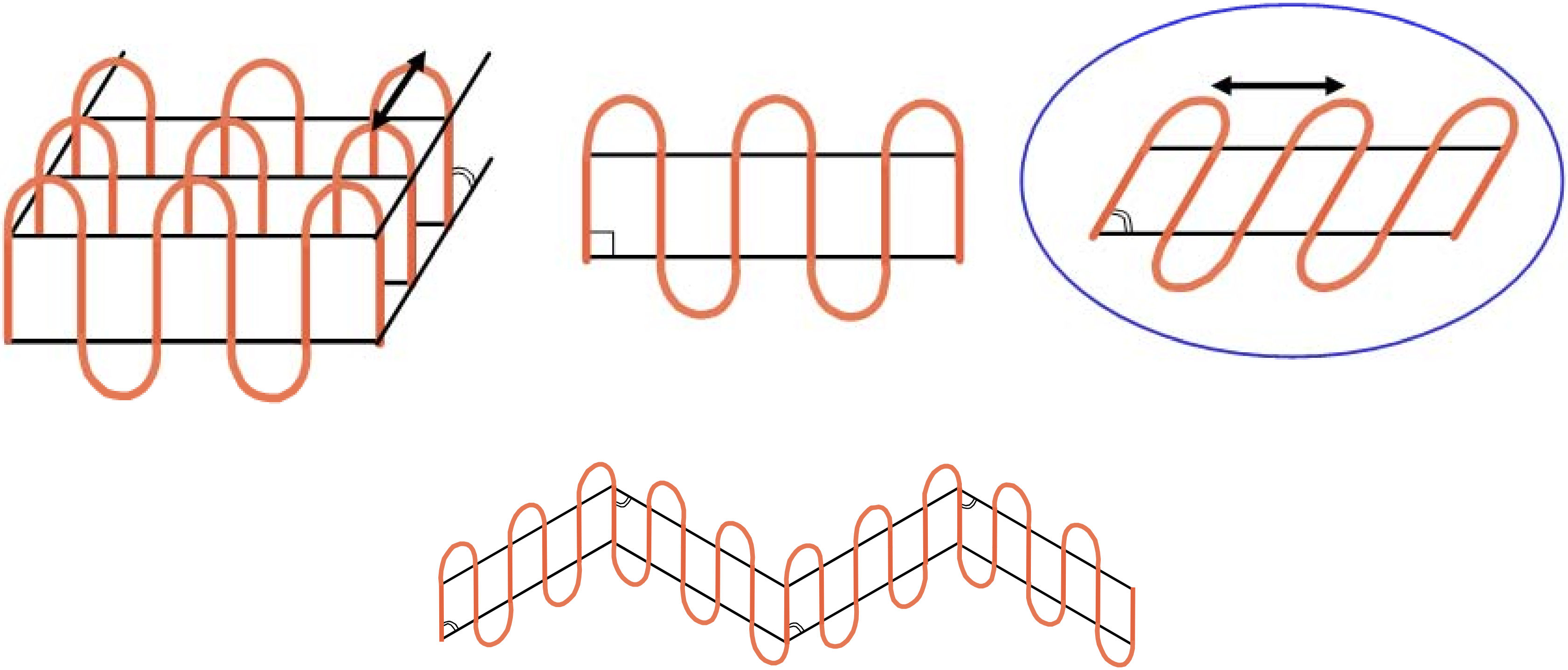
127℃ 30sec



Toda, Okamura, Hikosaka, Nakagawa: Polymer, **46** ('05) 8708

高分子結晶の立体形

分子鎖傾斜の有・無

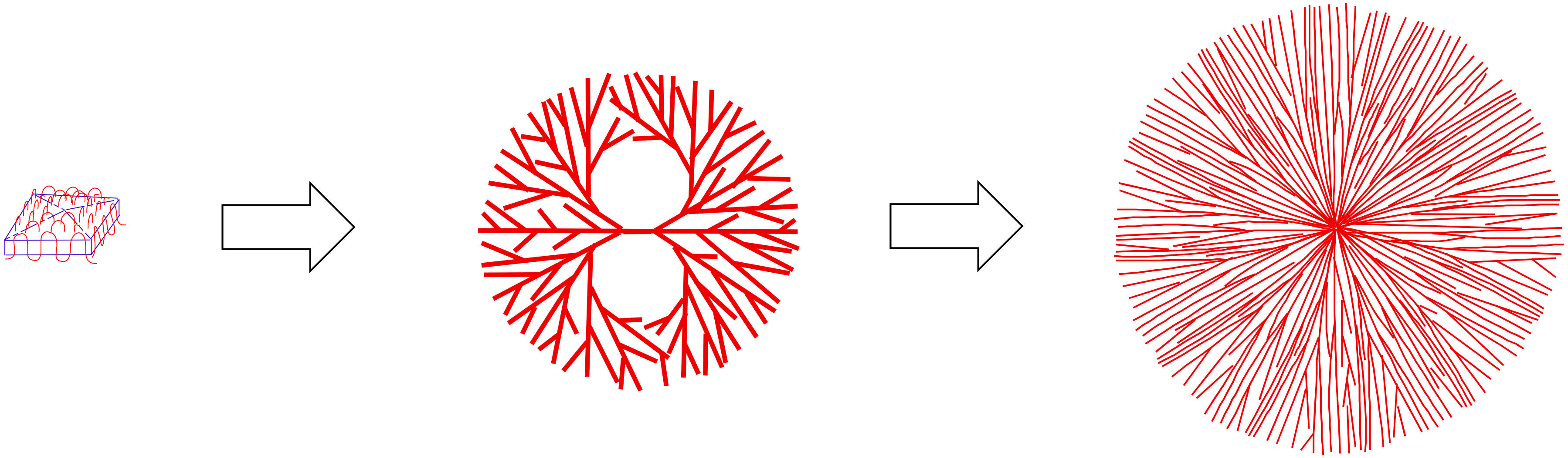


Taguchi et al. Macromol **36** (2003) 5208

高分子結晶の高次組織：
球晶形成機構

高分子球晶とは

粘性液体からの結晶化時に，ラメラ微結晶の非結晶学的方位への再配向と枝分かれが起こることで，動径方向を向いたラメラ微結晶が空間を密に充填してできた構造

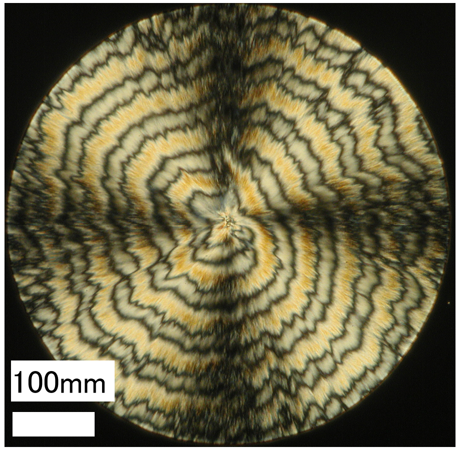


http://home.hiroshima-u.ac.jp/atoda/Figs/branch-reorient.gif

高分子球晶の種類

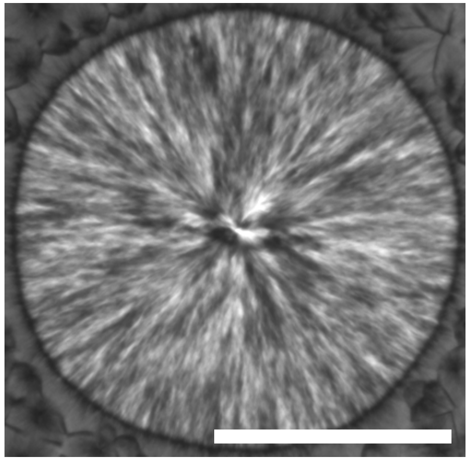
光学顕微鏡像

バンド球晶（リング球晶）

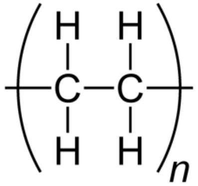


Polyhydroxybutyrate (PHB)

非バンド球晶（非リング球晶）

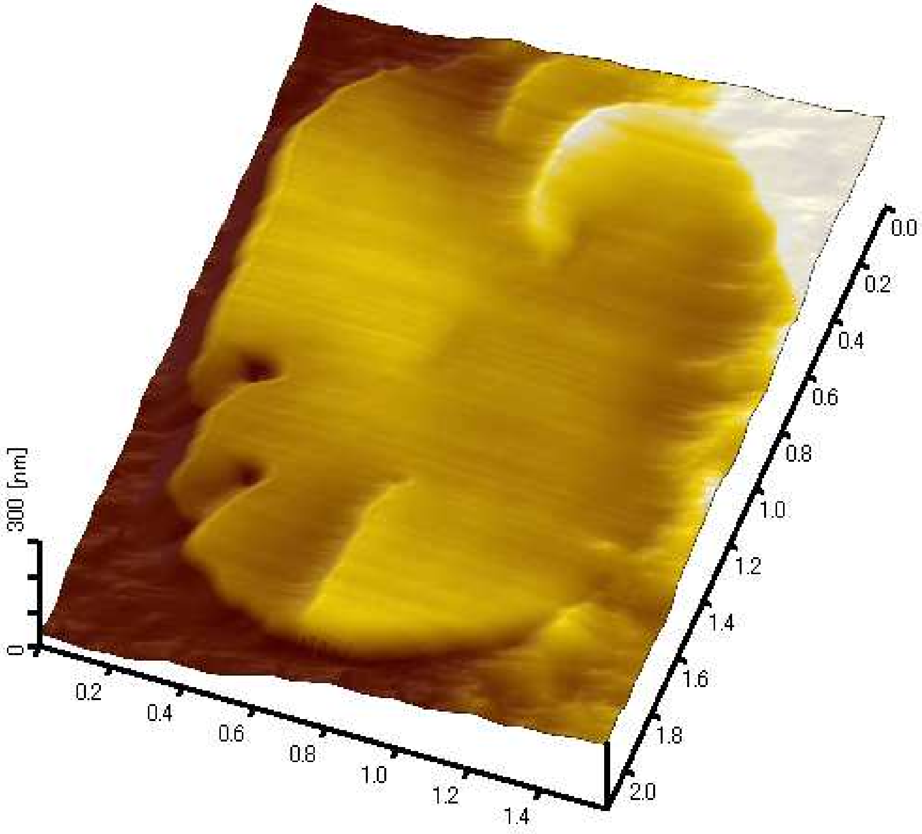


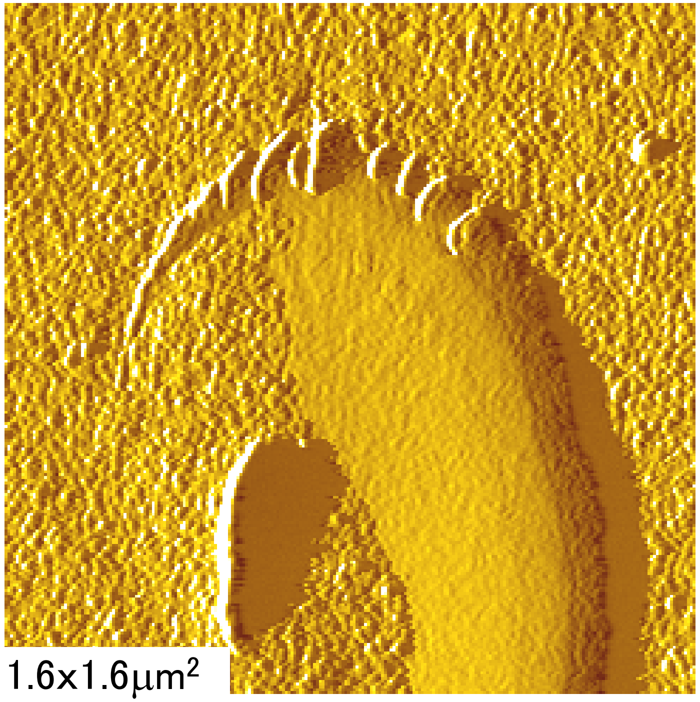
polybutene-1 in form II



$$\left(\begin{array}{cc} H & H \\ | & | \\ C - & C \\ | & | \\ H & H \end{array} \right)_n$$

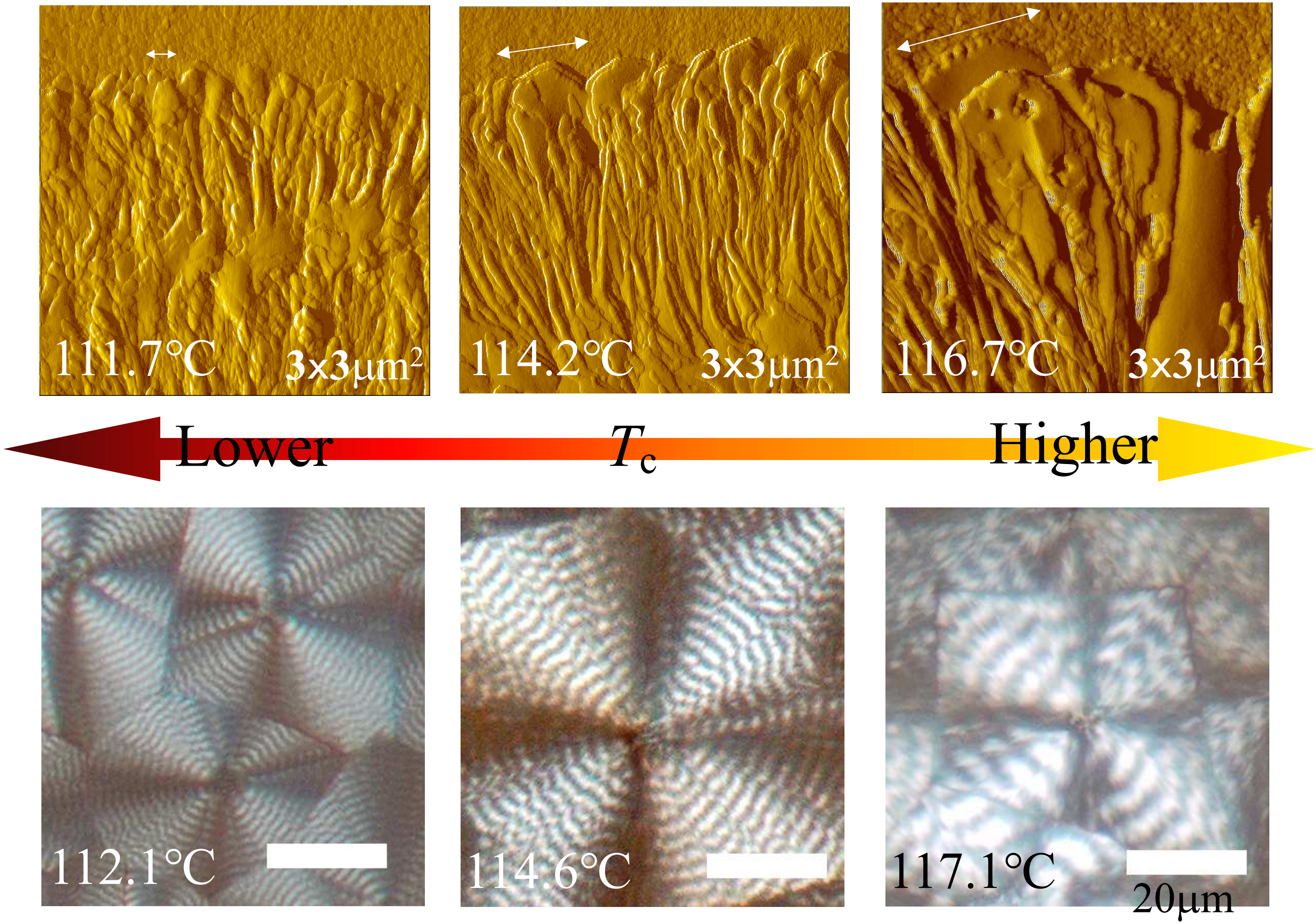
バンド球晶をつくるポリエチレン（PE）単結晶の融液結晶化時の立体形は全てイス型である。



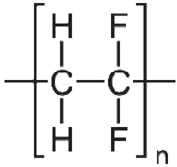


Toda, Okamura, Hikosaka, Nakagawa: 2005*, Polymer,* **46***,* 8708
Toda, Okamura, Taguchi, Hikosaka, Kajioka: *Macromolecules*, 2008, **41**, 2484

PEのバンド（リング）球晶

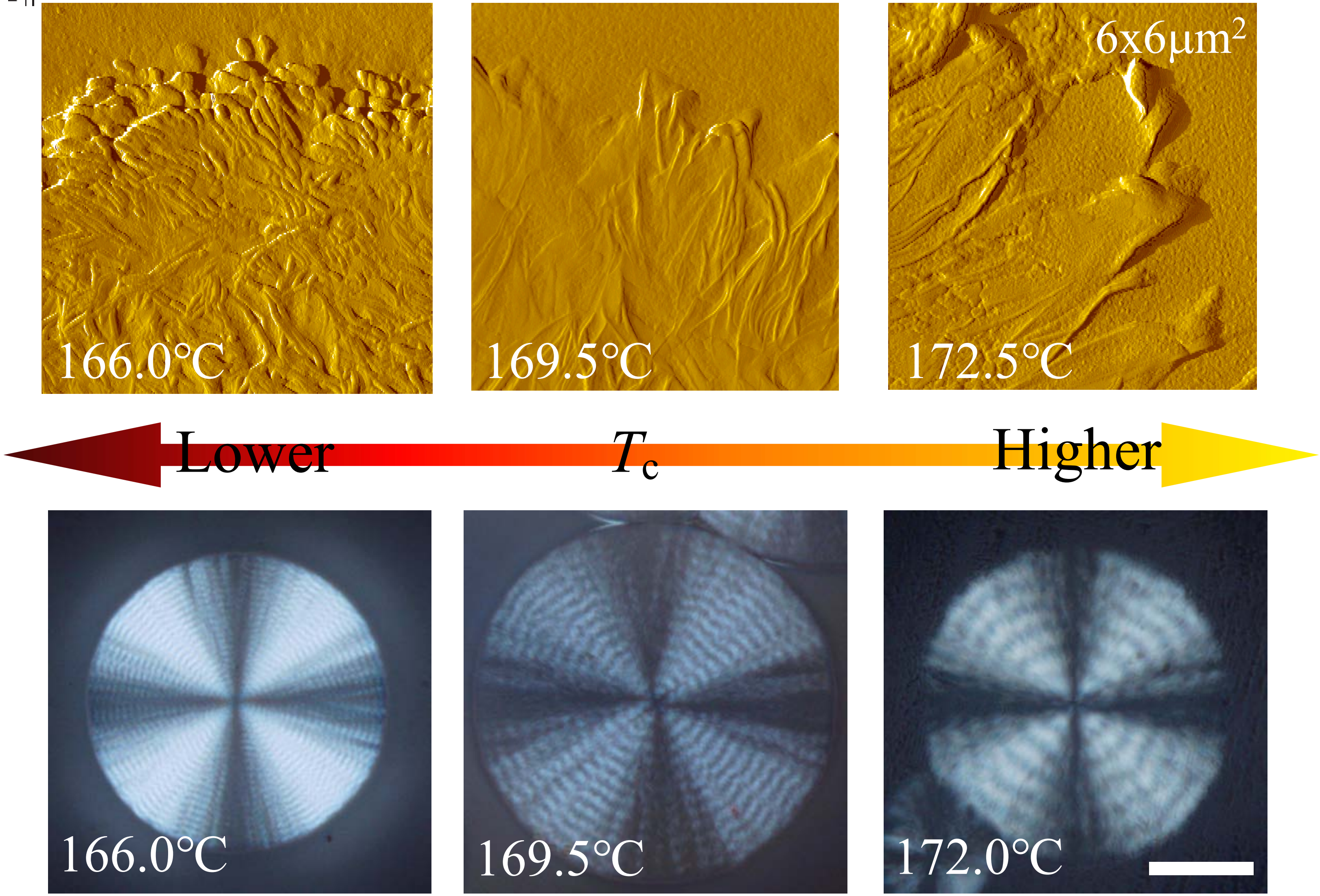


Toda, Okamura, Taguchi, Hikosaka, Kajioka: *Macromolecules*, 2008, **41**, 2484

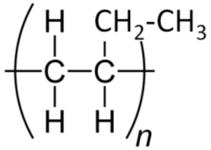


$$\left[-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CF_2}-\right]_n$$

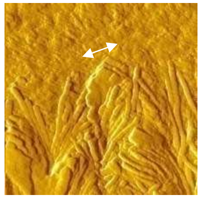
PVDFのバンド（リング）球晶



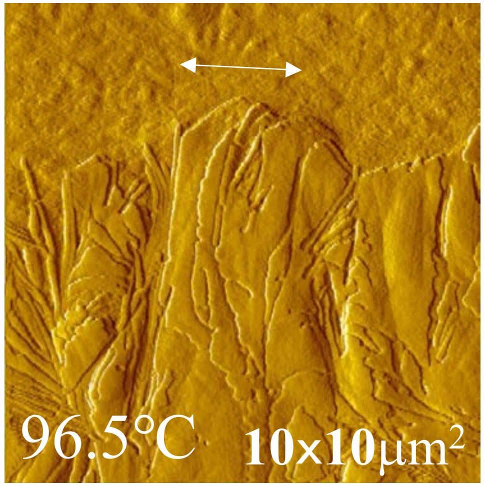
Toda, Taguchi, Hikosaka, Kajioka: *Polym. J*, 2008, **41**, 2484

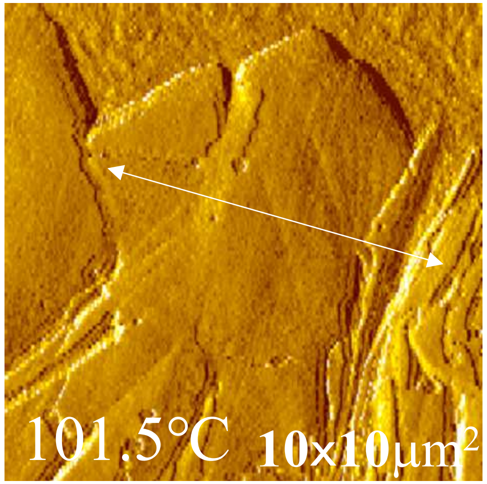

$$\left(\mathrm{CH-CH(CH_2\text{-}CH_3)}\right)_n$$

itPB1 (II)の非バンド球晶

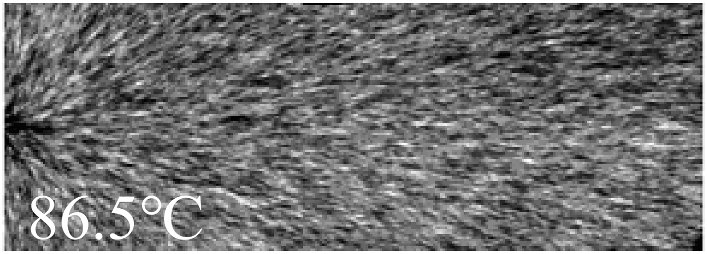


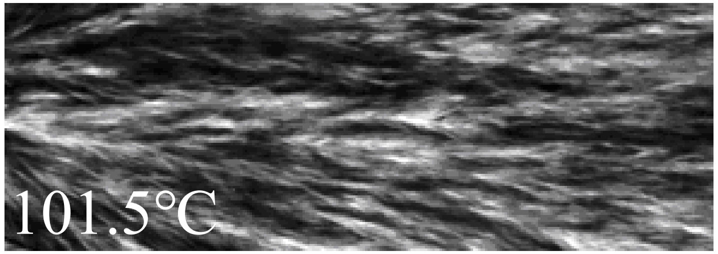
86.5°C **4x4μm²**



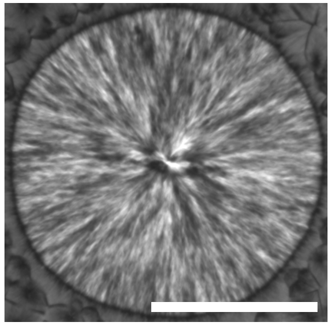


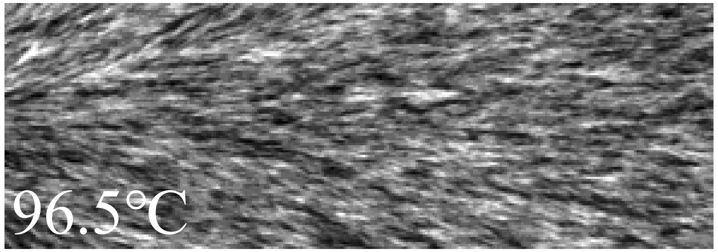
Lower T_c Higher



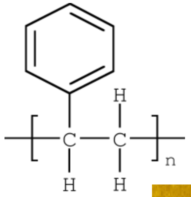


100μm

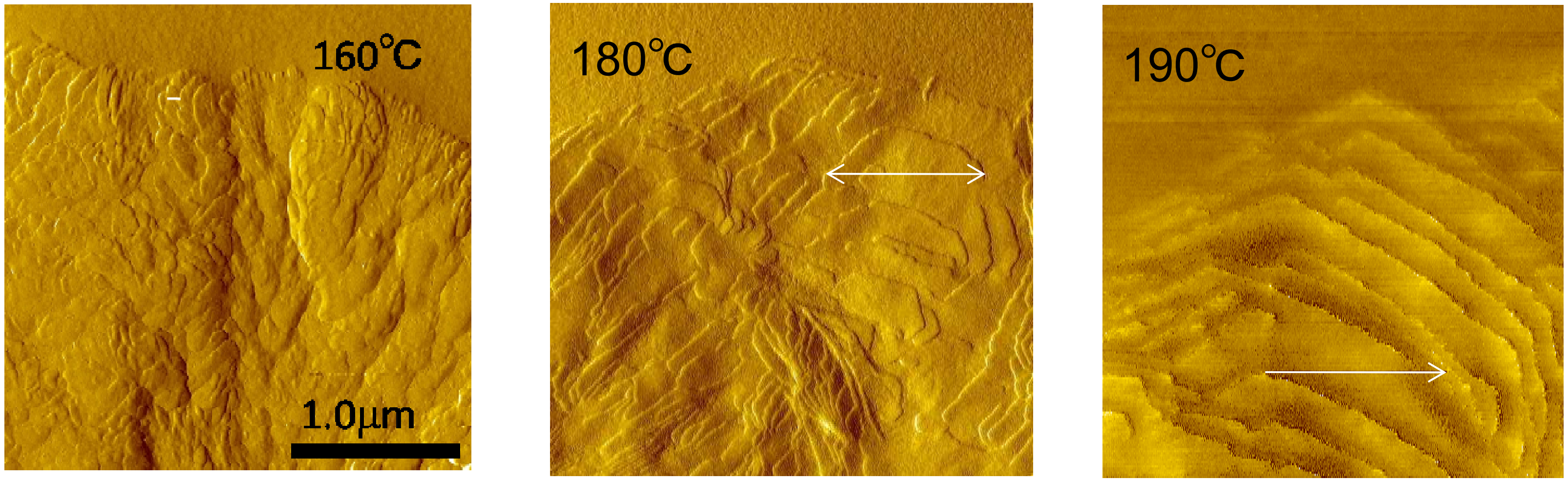




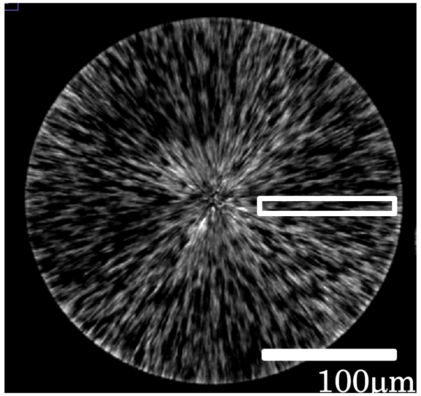
Kajioka, Hikosaka, Taguchi, Toda: *Polymer*, 2008, **49**, 1685

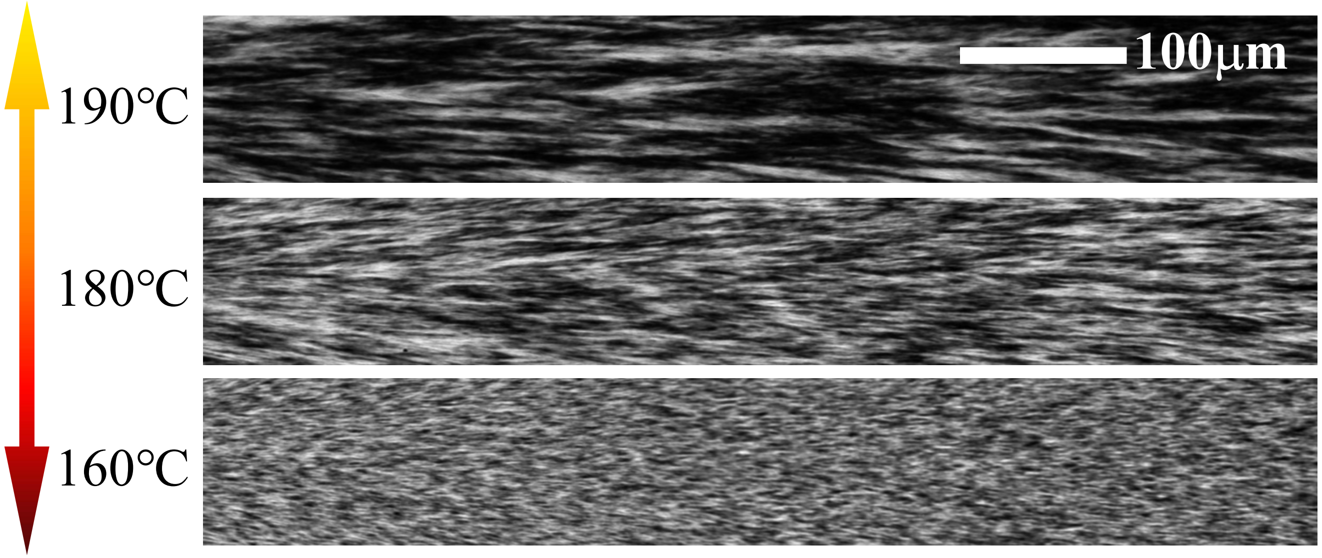


itPSの非バンド球晶



Lower T_c Higher





Kajioka, Yoshimoto, Taguchi, Toda: *Macromolecules*, 2010, **43**, 3837

観察結果のまとめ

内部構造サイズ $\propto$ 構成単位のサイズ

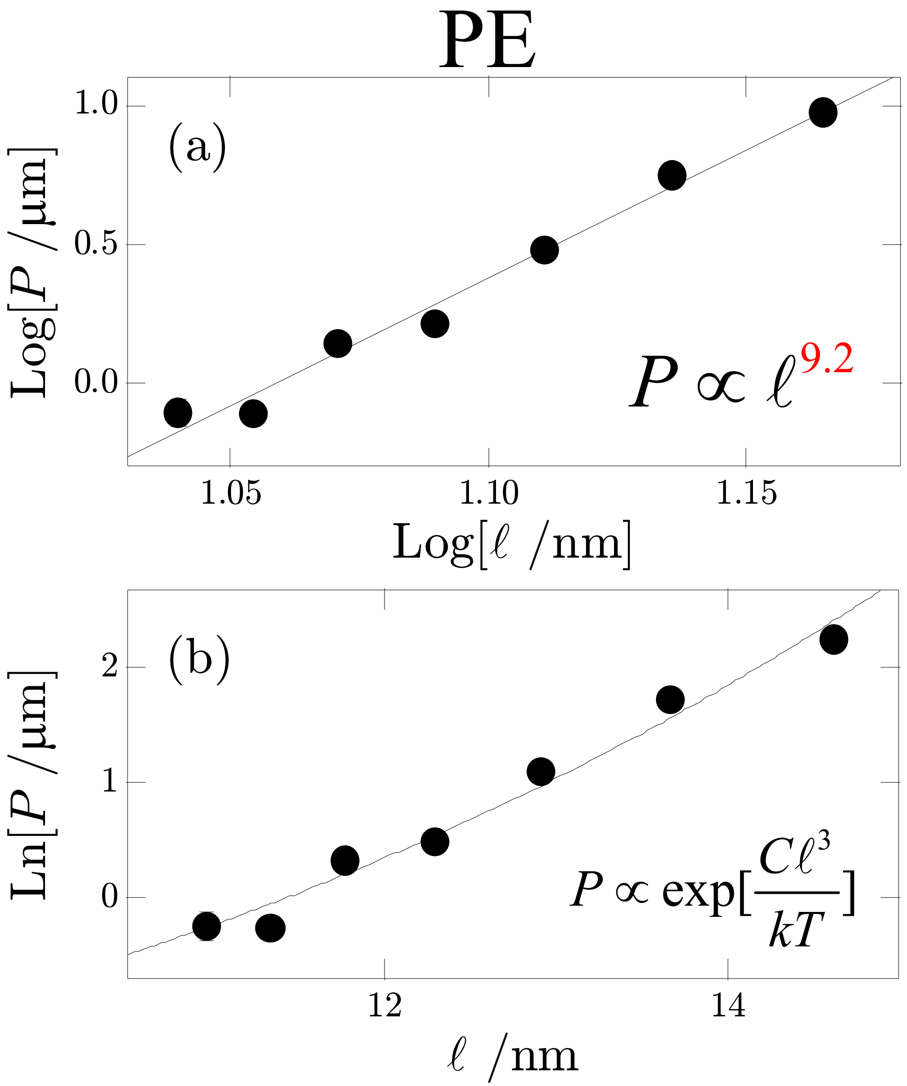
バンド球晶のバンド周期 P

非バンド球晶の斑模様の特性長 L

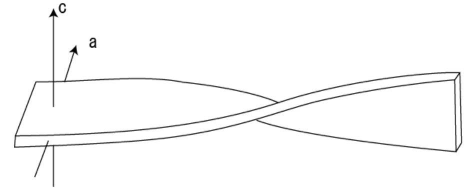
ラメラ微結晶のサイズ（横幅） λ

従来，バンド周期 P は，ラメラ厚 ℓ で決められる，
との説があった。

リング周期 P vs ラメラ厚 ℓ



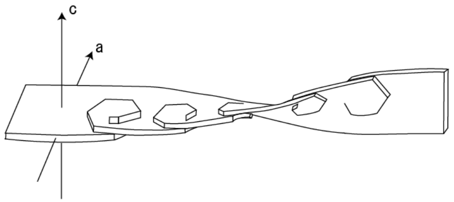
Toda, Okamura, Taguchi, Hikosaka, Kajioka:
Macromolecules, 2008, **41**, 2484



ラメラの捩れモデル

Okano, *J.J.Appl. Phys.*, 3 351 (1964)

$P \propto \ell^2$ ×



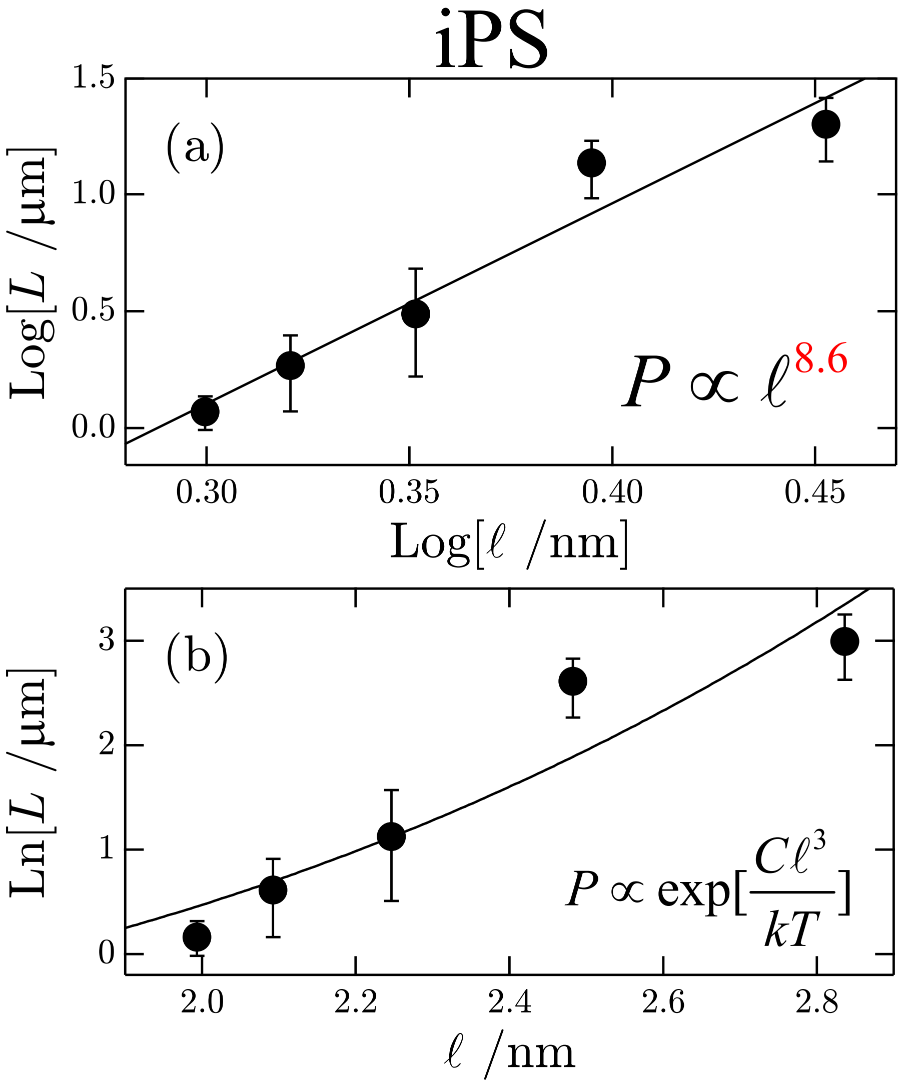
らせん転位モデル

Schultz,Kinloch, *Polymer* 10(‘69)271

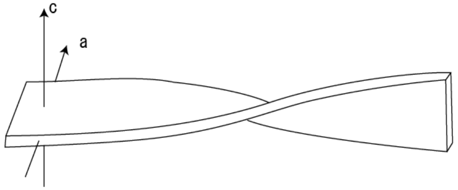
$$P \propto \exp[C\ell^3 / kT]$$

$C_{\mathrm{exp}} / C_{\mathrm{cal}} = 10^{-4}$ ×

特性長 L vs ラメラ厚 ℓ



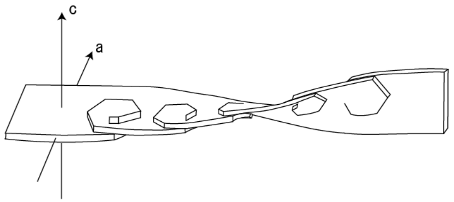
Kajioka, Yoshimoto, Taguchi, Toda:
Macromolecules, 2010, **43**, 3837



ラメラの捩れモデル

Okano, *J.J.Appl. Phys.*, 3 351 (1964)

$P \propto \ell^2$ ×



らせん転位モデル

Schultz,Kinloch, *Polymer* 10(‘69)271

$P \propto \exp[C\ell^3 / kT]$

$C_{\exp} / C_{\mathrm{cal}} = 10^{-2}$ ×

高分子球晶形成のモデリング

球晶形成にはラメラ微結晶の再配向 & 枝分かれが必要

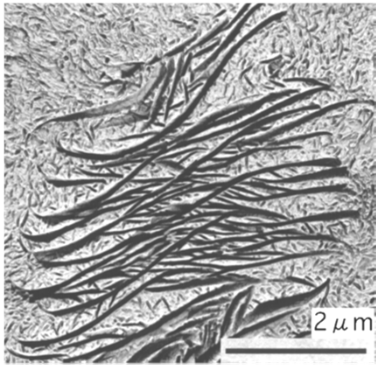
再配向：
上下の折り畳み面の応力不釣り合い
Lotz & Cheng

Lotz B, Cheng SZD, *Polymer* 2006, **47**, 3267.

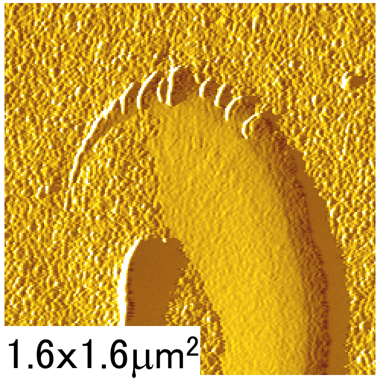
枝分かれ：界面の不安定化 Keith & Padden

Keith HD, Padden FJ Jr, *J Appl. Phys* 1963, **34**, 2409.

ポリエチレン結晶の例



S字型断面



温度ジャンプ時の枝分かれ

Toda, Keller: *Colloid Polym Sci*,1993, **271**, ,328.
Toda, Okamura, Taguchi, Hikosaka, Kajioka: *Macromolecules*, 2008, **41**, 2484

高分子球晶形成のモデリング

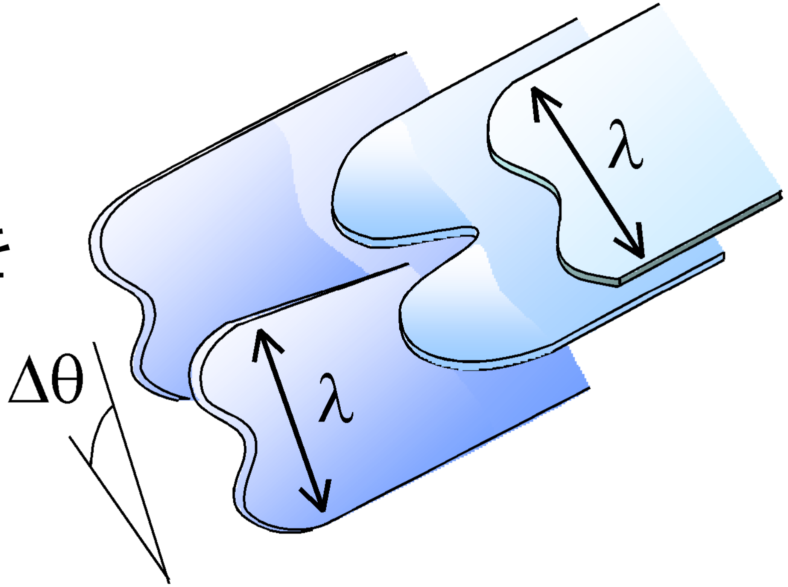
1. 臨界ラメラ幅で界面が不安定化 ⇒ 枝分かれ

2. 上下の折り畳み面の応力不釣り合いによるラメラの再配向

   再配向の向き：　１方向　→ バンド球晶
   　　　　　　　　ランダム → 非バンド球晶

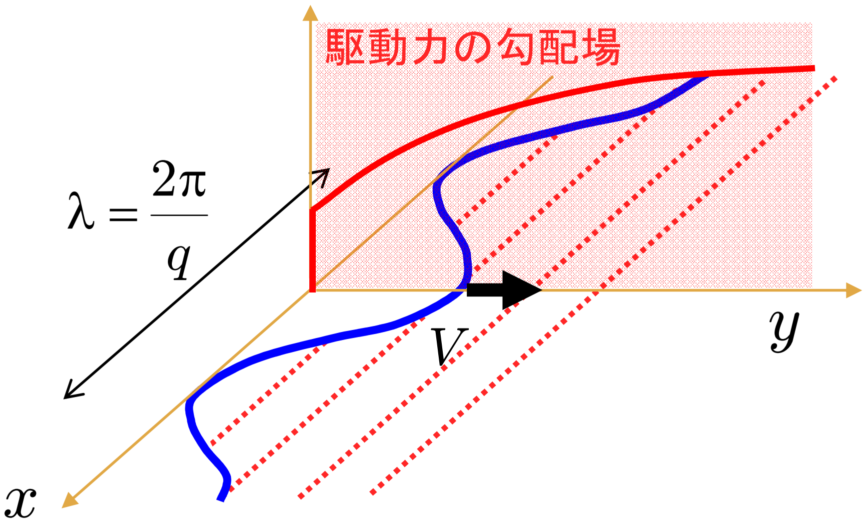
【我々の提案】

枝分かれと再配向がカップリングすることで，
再配向して捻れた分枝同士は接触することなく
幅が広がり，再び枝分かれするので，
１と2が繰り返される。
　この機構により，ラメラ結晶が空間を
密に埋めて球晶をつくる。



Toda, Okamura, Taguchi, Hikosaka, Kajioka:
Macromolecules, 2008, **41**, 2484
http://home.hiroshima-u.ac.jp/atoda/Figs/splay.gif

自発的に生じた勾配場による界面の不安定化



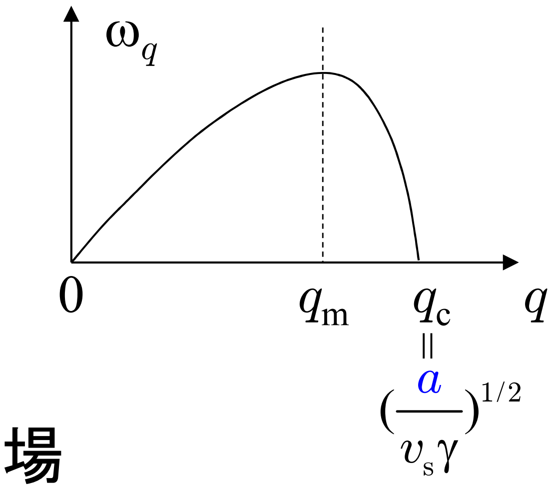
界面の揺らぎ　$\exp(w_q t)$?
安定化界面張力 γ

$$y = y_0 + A\cos(qx)$$

$$\Delta G(x) = \Delta G_0 + ay + v_s \gamma \frac{d^2 y}{dx^2}$$

$$V(\Delta G) \cong V_0 [1 + \frac{C}{kT}(a - v_s \gamma q^2) A\cos(qx)]$$

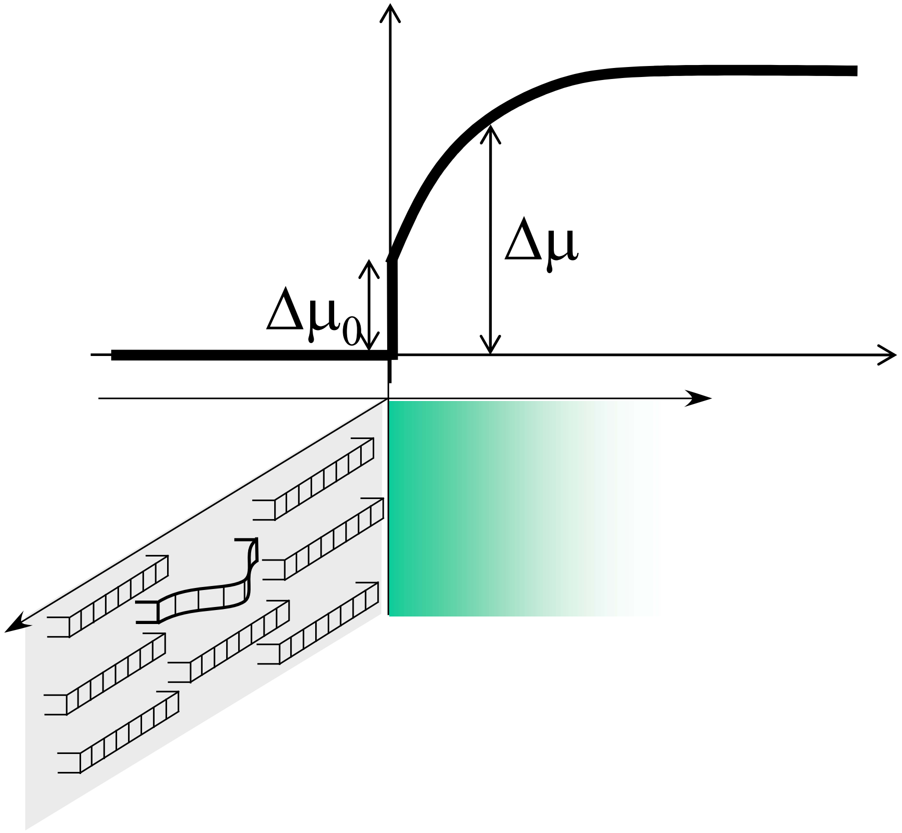
$V(\Delta G) > V_0$
で不安定化



駆動力の勾配場

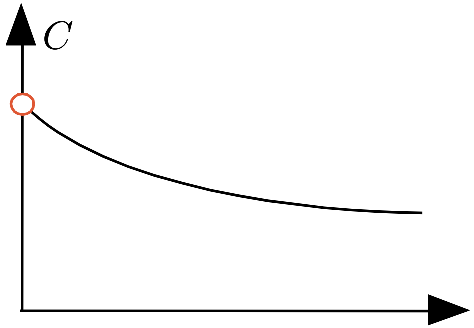
熱 拡散場	物質 拡散場	圧力場
温度 T	濃度 c	圧力 p
$\partial T/\partial t = D\nabla^2 T$	$\partial c/\partial t = D\nabla^2 c$	$0 = \nabla^2 p$
Mullins-Sekerka 不安定性		Saffman-Taylor

自発的に生じた勾配場による界面の不安定化



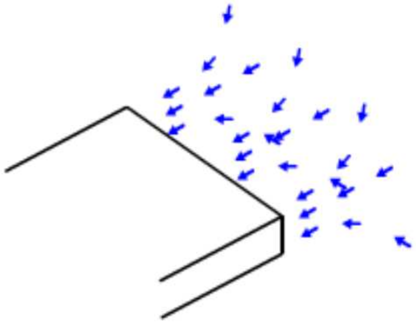
1. 組成場 (分子量分別)

Keith - Padden
Mullins-Sekerka

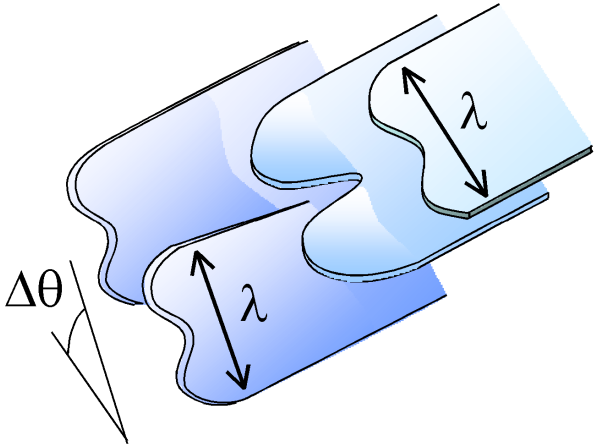


2. 圧力場 (密度差)

Schultz
Saffman-Taylor



高分子球晶形成モデルの予想



L	球晶内部構造の特性長
λ	臨界ラメラ幅
V	結晶成長速度
γ	界面自由エネルギー
D	拡散係数
η	粘性係数

$\lambda \propto (\gamma \frac{1}{a})^{1/2}$ a : $\mu(y)$ の自発的勾配

$\propto (\gamma \frac{D}{V})^{1/2}$ 組成場

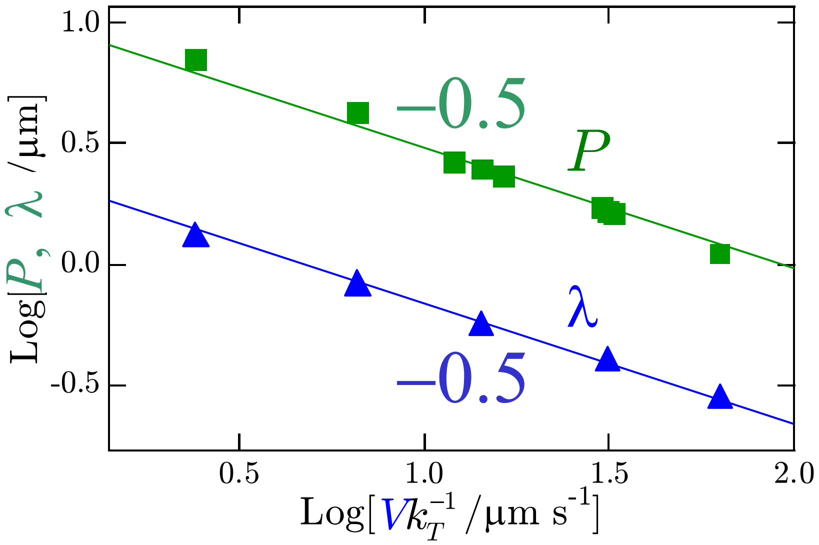
(濃度勾配)
Keith & Padden
Mullins-Sekerka

$\lambda \propto (\gamma \frac{1}{\eta V})^{1/2}$ 圧力場

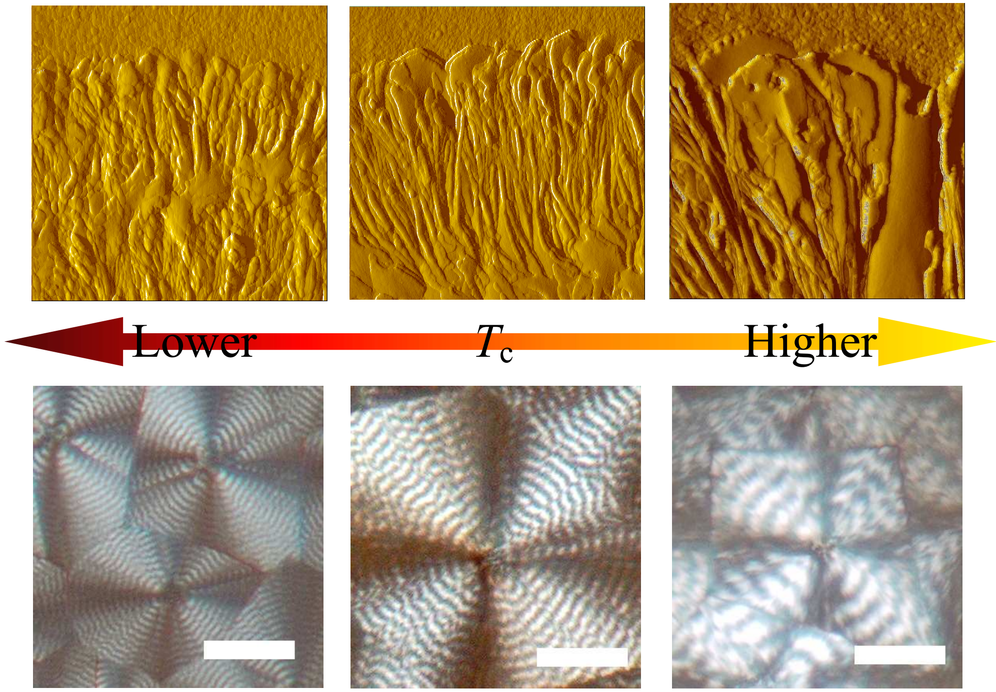
(液ー固密度差に
由来する圧力勾配) Schultz

$L \propto \lambda \propto (\frac{k_T}{V})^{1/2}$ $k_T \propto D \propto \frac{k_{\mathrm{B}} T}{\eta}$

PEのリング球晶

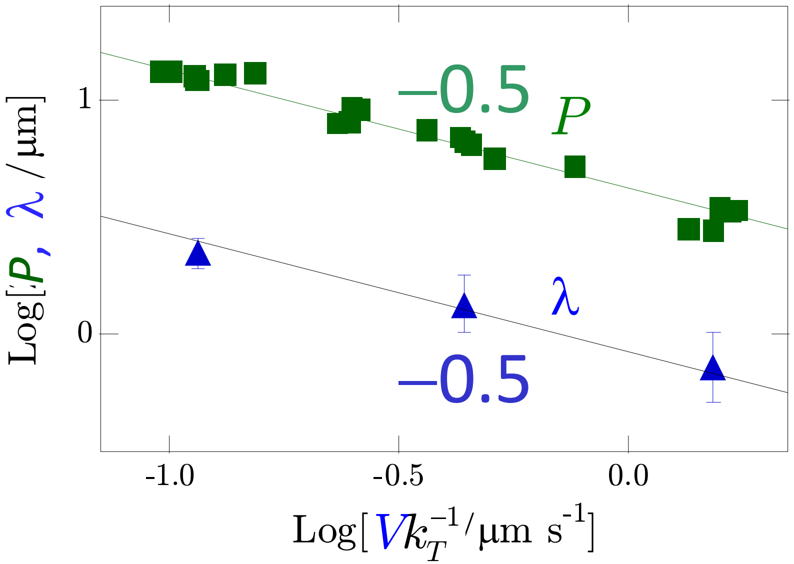


$$P, L \propto \lambda \propto \left(\frac{k_T}{V}\right)^{1/2}$$

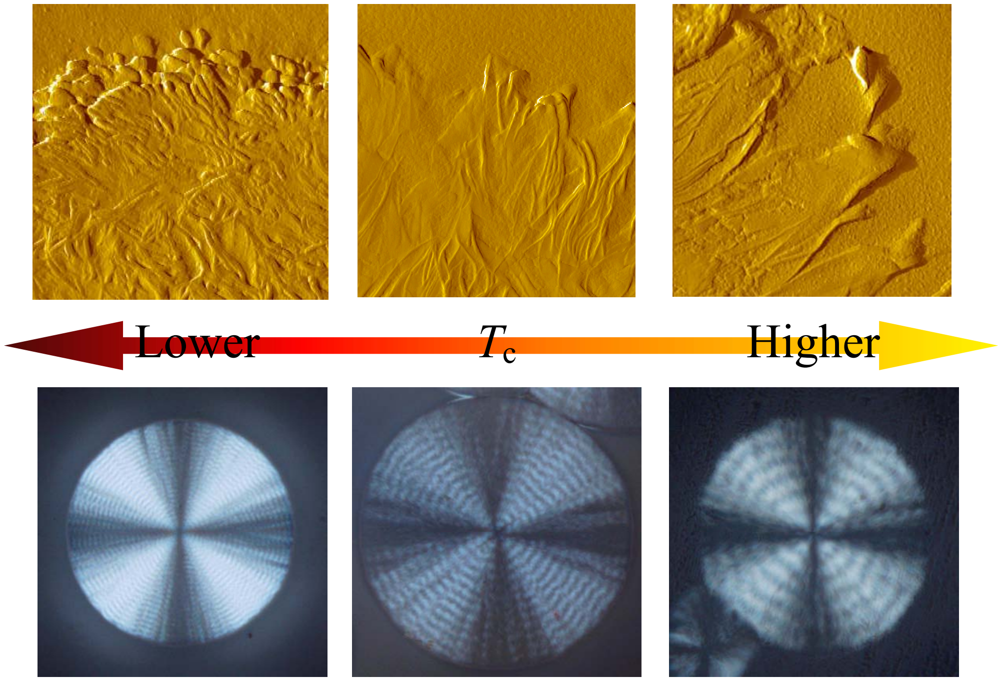


Toda, Okamura, Taguchi, Hikosaka, Kajioka: *Macromolecules*, 2008, **41**, 2484

PVDFのリング球晶

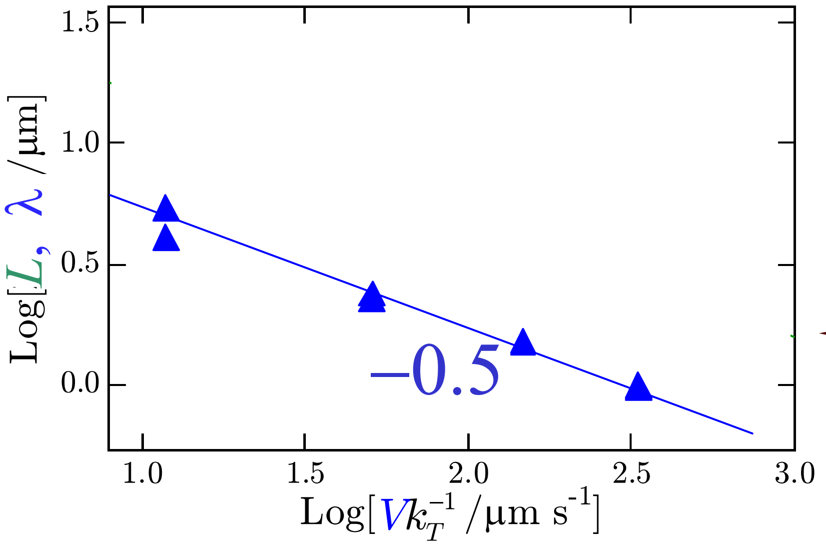


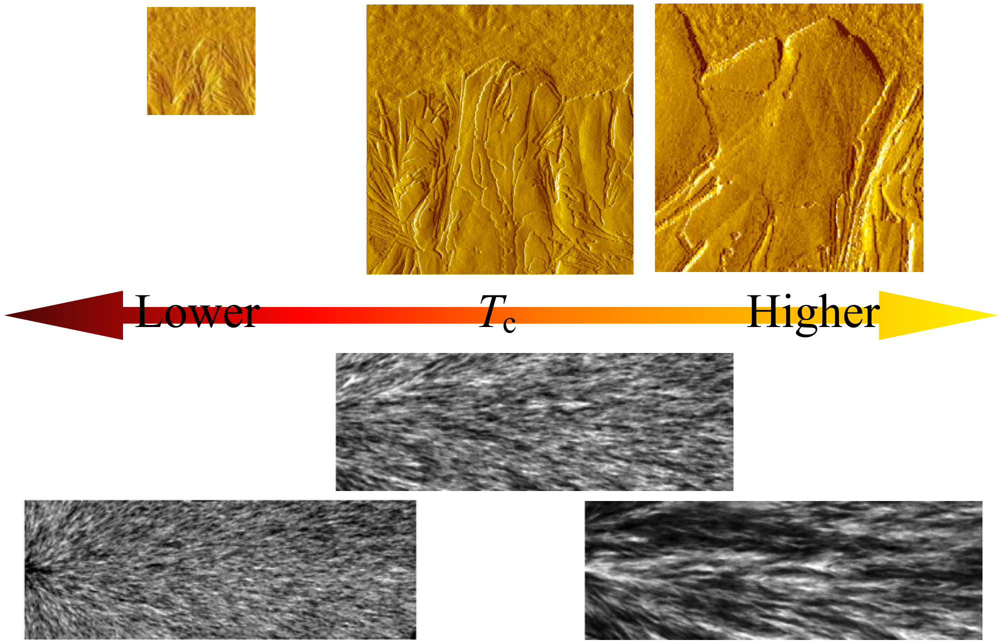
$$P, L \propto \lambda \propto \left(\frac{k_T}{V}\right)^{1/2}$$



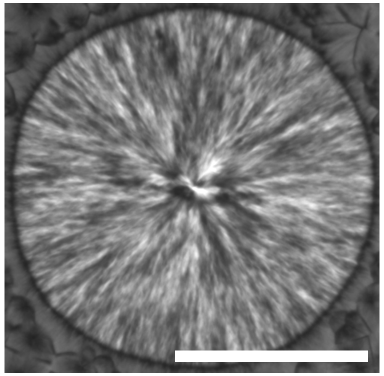
Toda, Taguchi, Hikosaka, Kajioka: *Polym. J*, 2008, **41**, 2484

itPB1 (Form II)の非リング球晶





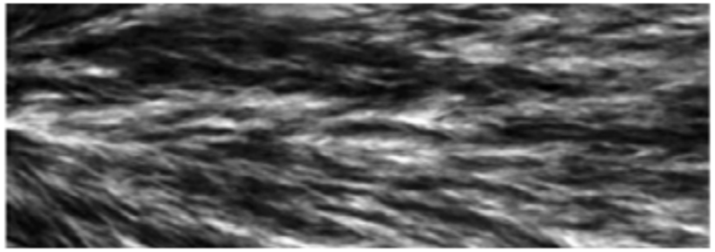
$$P, L \propto \lambda \propto \left(\frac{k_T}{V}\right)^{1/2}$$



Kajioka, Hikosaka, Taguchi, Toda:
Polymer, 2008, **49**, 1685

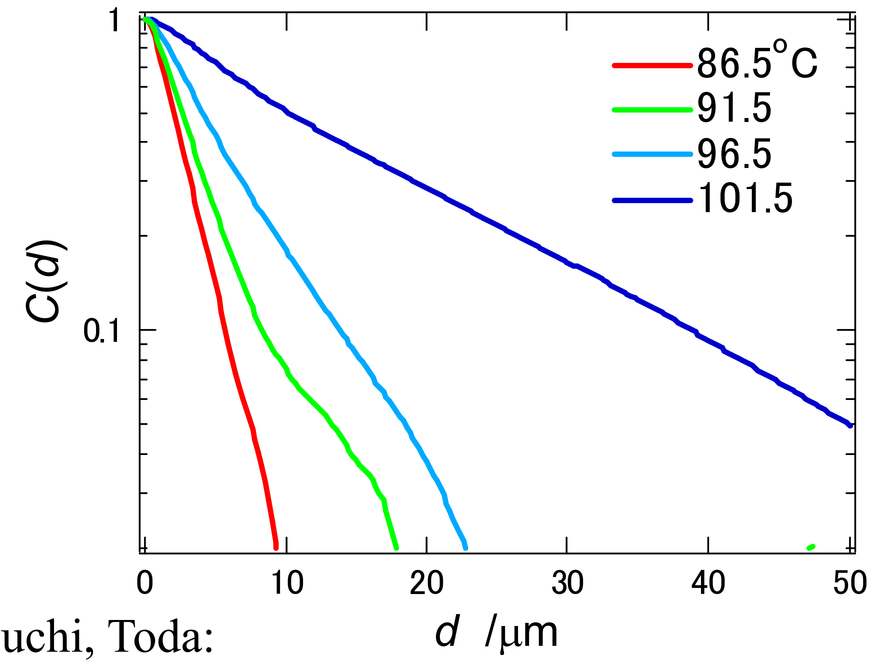
非リング球晶内部構造の特性長 L

動径方向の自己相関関数

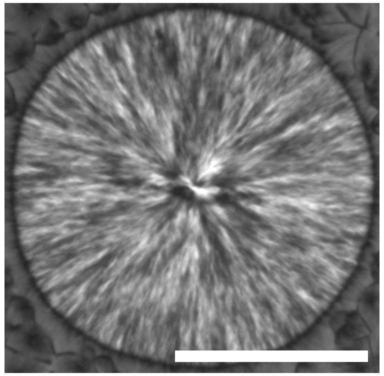


$$C(d) \equiv \frac{\sum_i \sum_j [I^{1/2}(i,j)\, I^{1/2}(i+d,j) - \langle I^{1/2}\rangle^2]}{\sum_i \sum_j [I^{1/2}(i,j)^2 - \langle I^{1/2}\rangle^2]}$$

$$\simeq \exp[-\frac{d}{L}]$$



Kajioka, Hikosaka, Taguchi, Toda:
Polymer, 2008, **49**, 1685



itPB1 球晶のマイクロビームX線回折

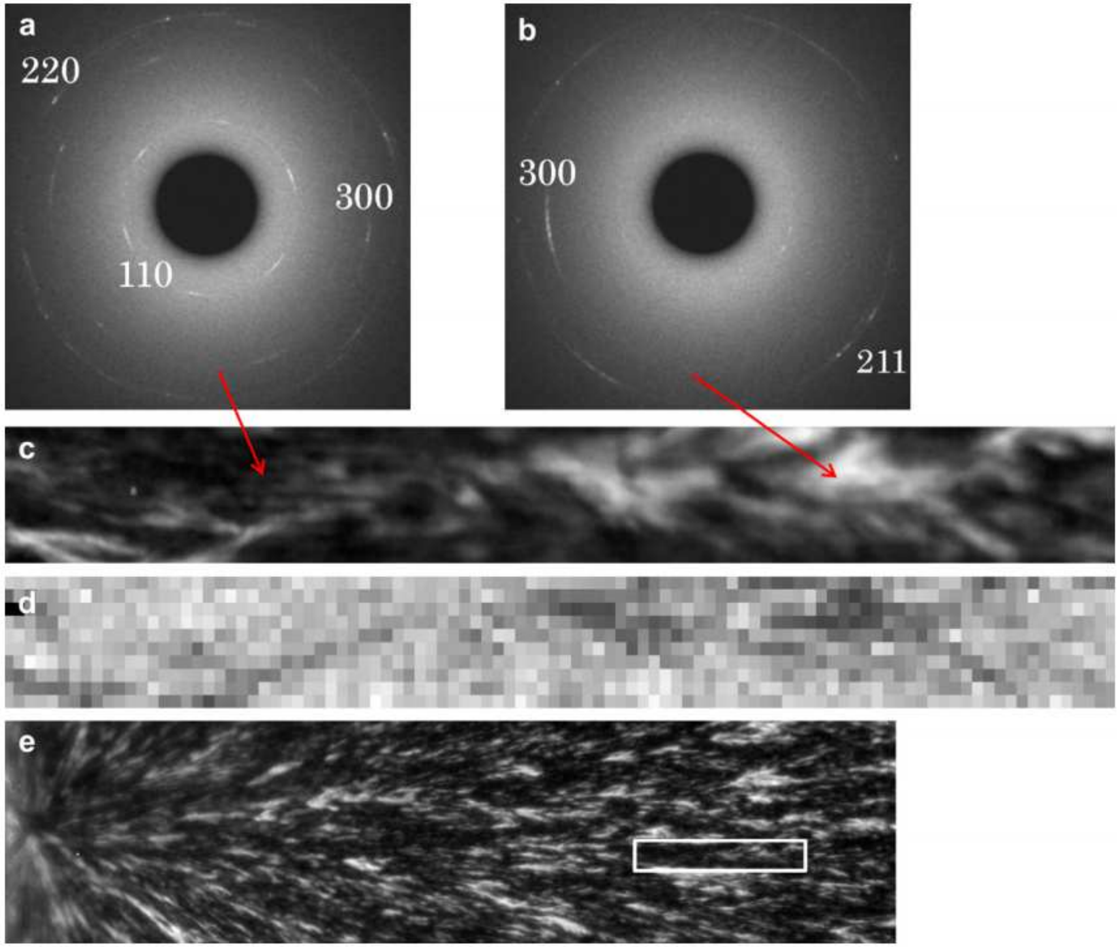
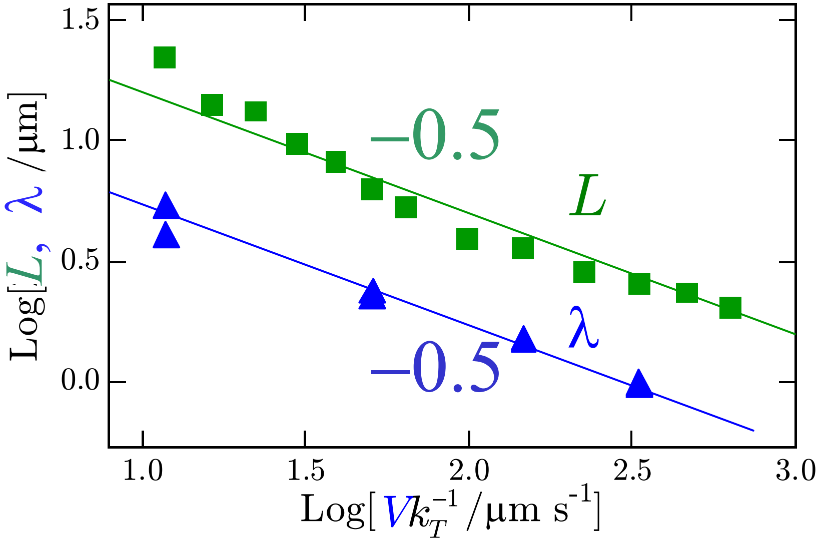


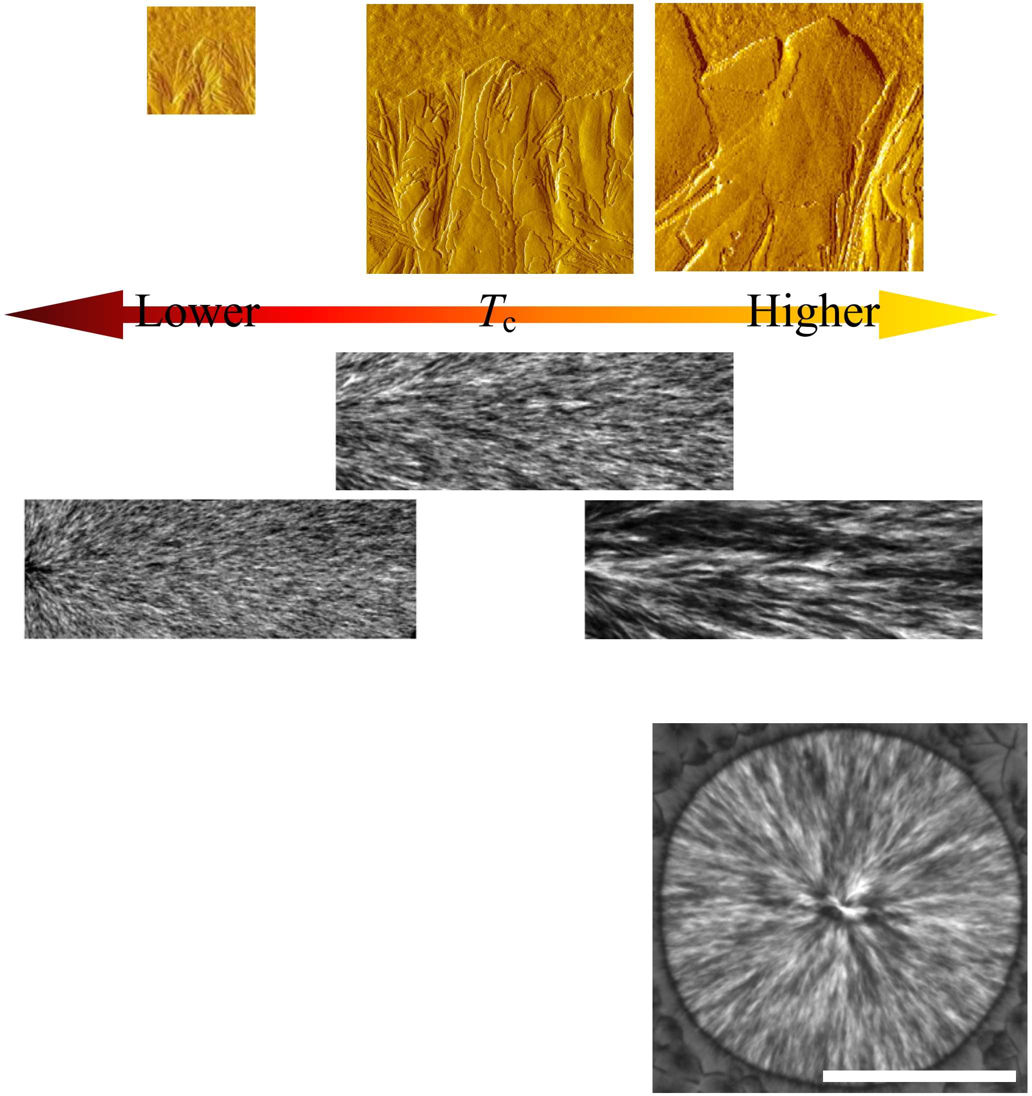
Fig. 9. Diffraction patterns, (a) and (b), from the points indicated by the arrows in (c), which is a 200 μm × 20 μm POM image of a part of itPB1 spherulite shown in the POM image of (e), as indicated by a box with white lines. In (d), two-dimensional map (100 × 10 points) of the sum of the intensity of the 110 reflections is shown for the same area as in (c).

Kajioka, Yoshimoto, Gosh, Taguchi, Tanaka, Toda:
Polymer, 2010, **51**, 1837

itPB1 (Form II)の非リング球晶

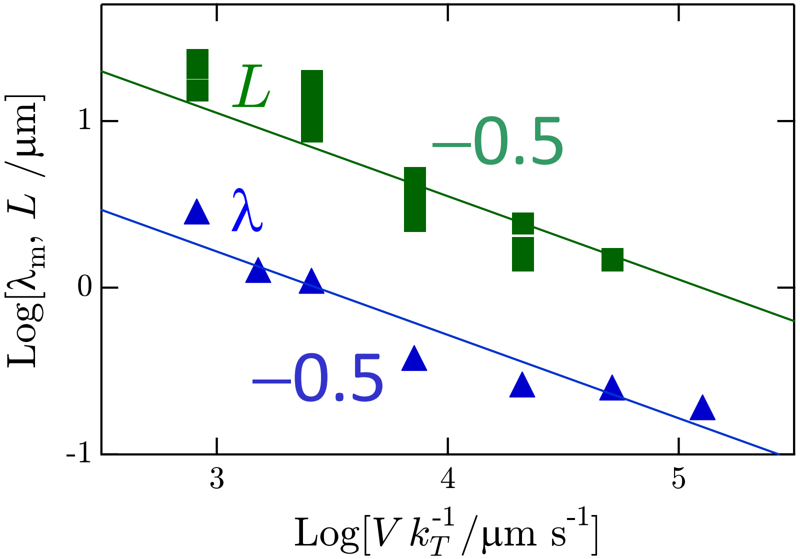


$$P, L \propto \lambda \propto \left(\frac{k_T}{V}\right)^{1/2}$$

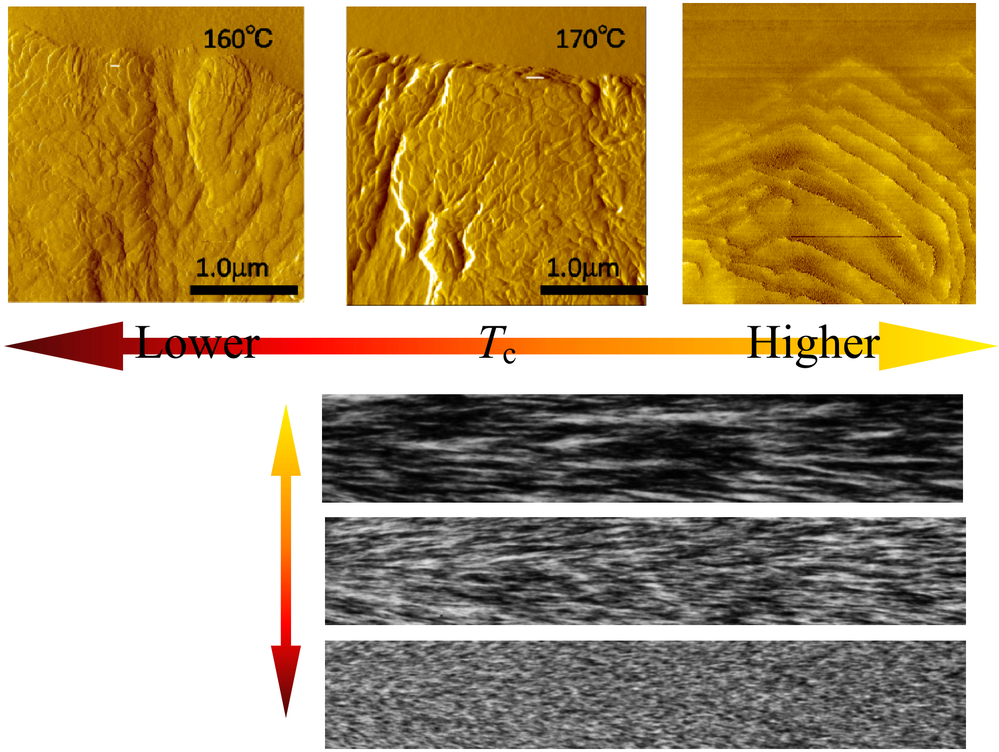


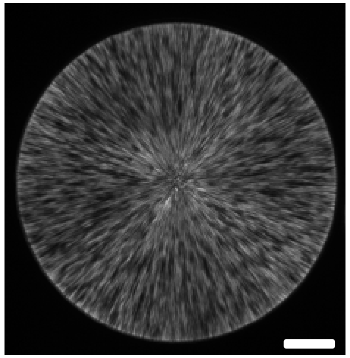
Kajioka, Hikosaka, Taguchi, Toda:
Polymer, 2008, **49**, 1685

itPSの非リング球晶



$$P, L \propto \lambda \propto \left(\frac{k_T}{V}\right)^{1/2}$$





Kajioka, Yoshimoto, Taguchi, Toda:
Macromolecules, 2010, **43**, 3837

勾配場の起源: 組成場 or 圧力場?

1. 温度依存性: Einsteinsの関係

D_T^{-1} と η_T を区別しない。

$(VD_T^{-1})^{-1/2}$ と $(V\eta_T)^{-1/2}$ は同じ依存性!

2. M_w 依存性

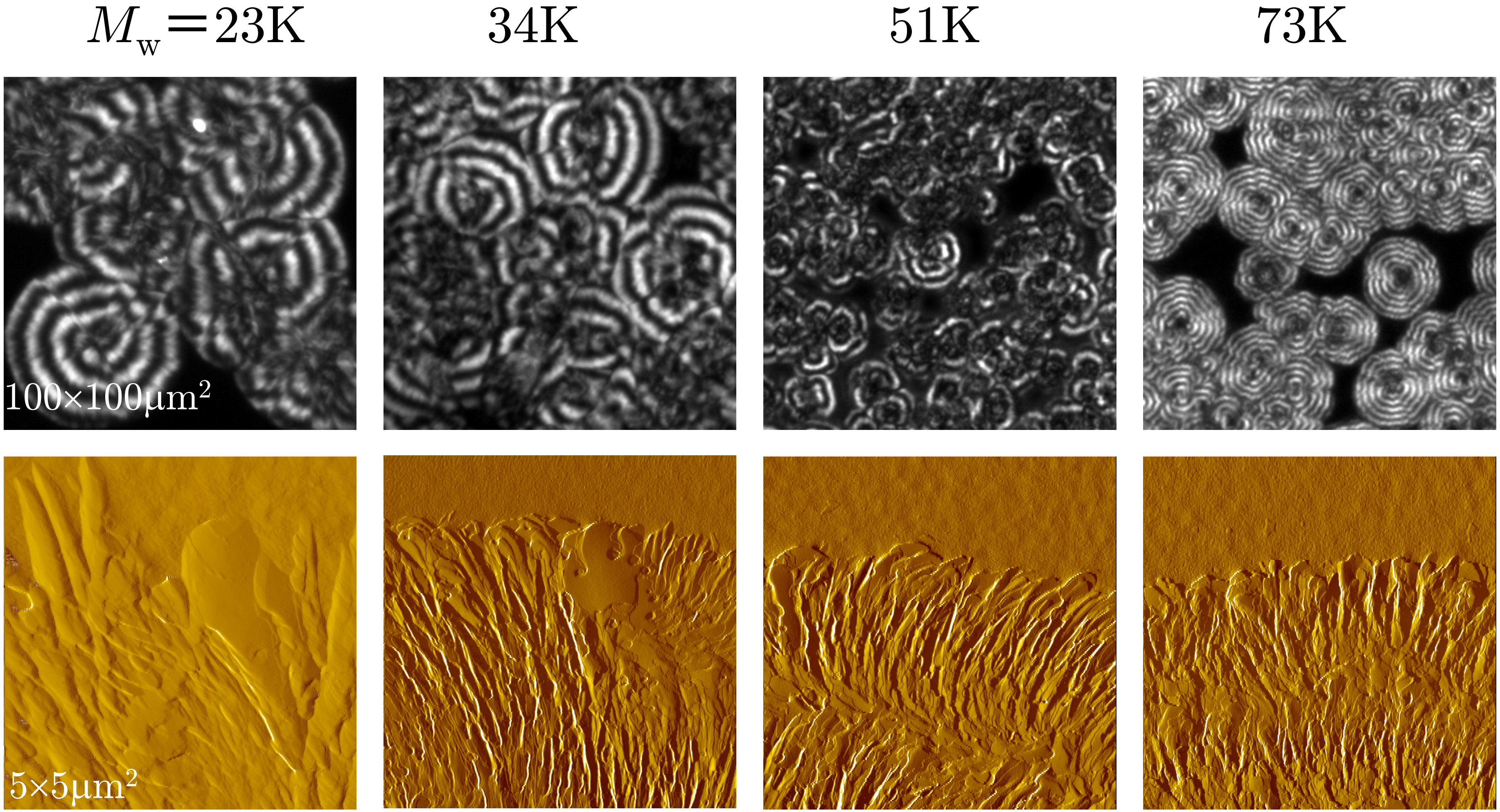
組成場 $D^{-1} \propto M_\mathrm{w}^2$

圧力場 $\eta \propto M_\mathrm{w}^{3.4}$

3. T_g 近くでのEinsteinの関係の破れ

$$D > \frac{kT}{6\pi\eta r_\mathrm{SE}} \quad \text{for } T < 1.2T_\mathrm{g}$$

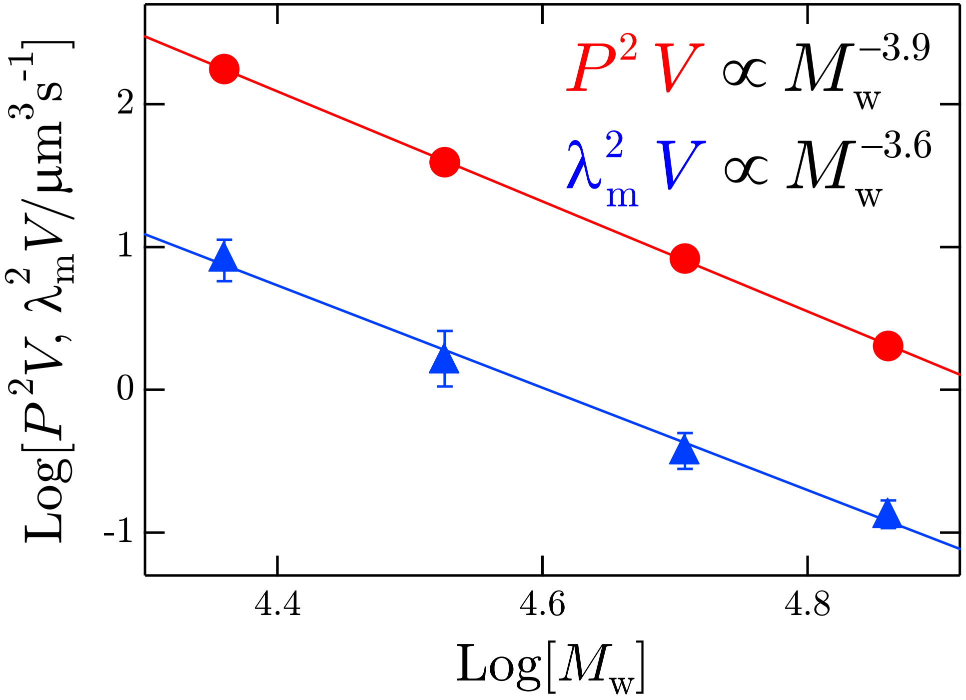
２. 分子量依存性：Linear PE（M_w=32K）+ 非結晶性 PE (Hydrogenated polybutadiene)



$M_\mathrm{w} = 0.5 M_\mathrm{w1} + 0.5 M_\mathrm{w2}$　@116℃

Toda, Taguchi, Kajioka:
Macromolecules, 2008, **41**, 7505

２. 分子量依存性：Linear PE（M_{w}=32K）+ 非結晶性 PE (Hydrogenated polybutadiene)



$$P^2 V \propto \lambda^2 V \propto \eta^{-1} \propto M_{\mathrm{w}}^{-3.6}$$

圧力場 ○

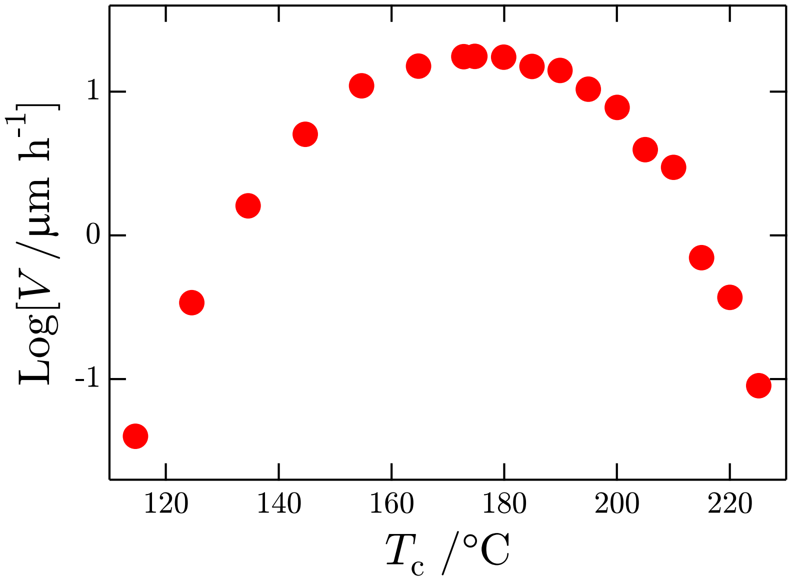
$$M_{\mathrm{w}} = w\,M_{\mathrm{w1}} + (1-w)\,M_{\mathrm{w2}} \qquad w = 0.5$$

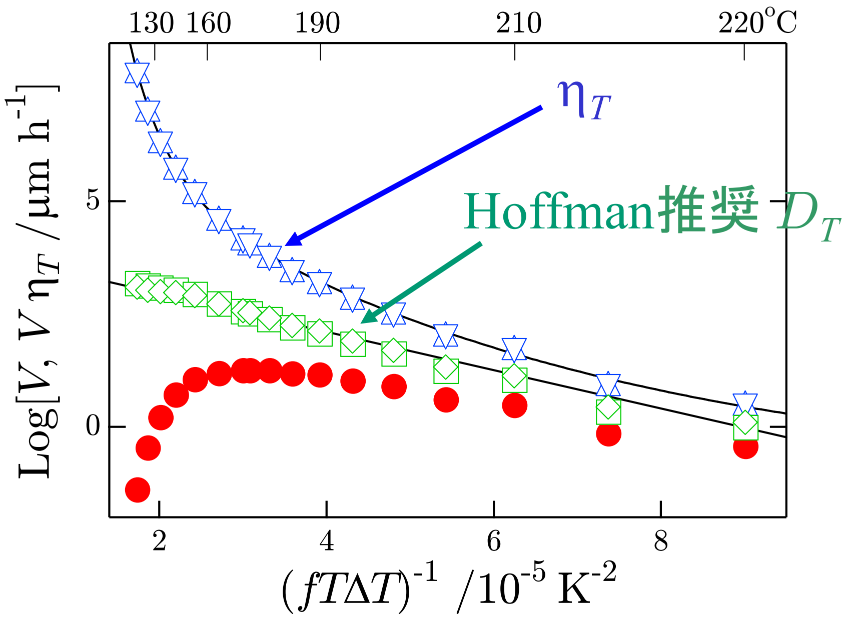
Toda, Taguchi, Kajioka:
Macromolecules, 2008, **41**, 7505

3. T_g 近くでのEinsteinの関係の破れ

it-Polystyrene

$T_g = 99.8$℃





nucleation

$$V(T) \propto D_T \exp[-\frac{K}{fT\Delta T}] \qquad \eta_T \propto \exp[\frac{B}{T-T_\infty}]$$

$$V(T)\eta_T \propto D_T\eta_T \exp[-\frac{K}{fT\Delta T}] \neq \exp[-\frac{K}{fT\Delta T}] \quad \text{for} \quad D_T \neq \eta_T^{-1}$$

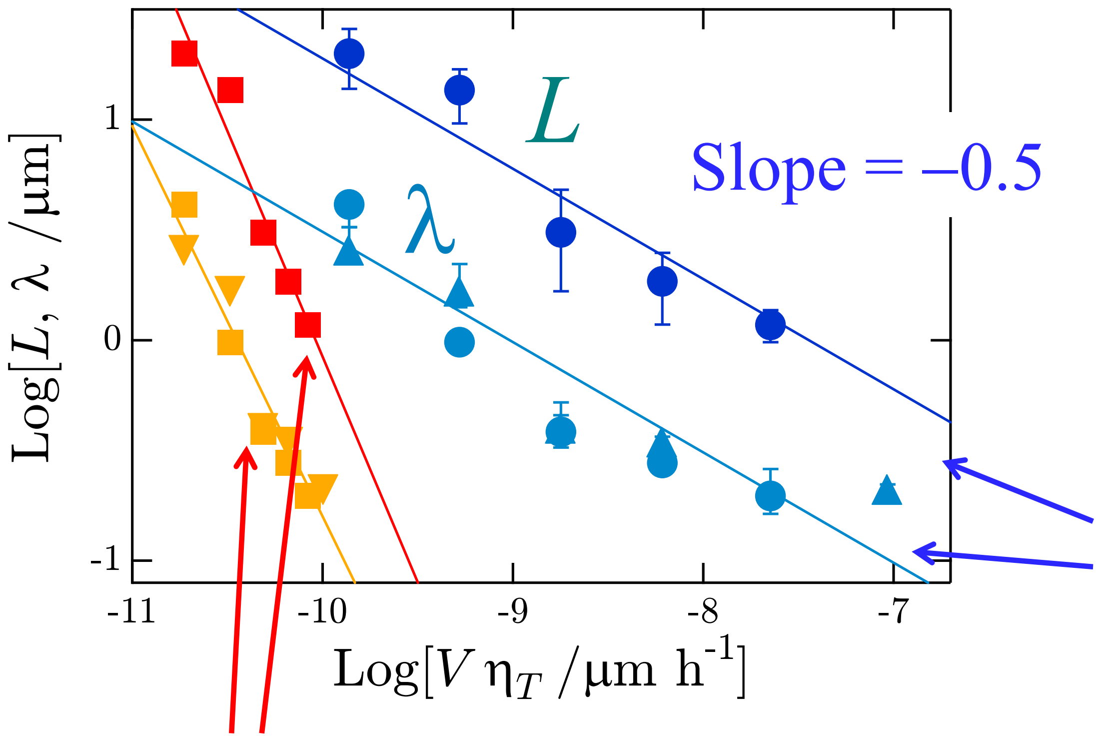
Hoffman, Davis, Lauritzen:
Treatise on Solid State Chemistry,1976, Vol 3, Chap 7

3. T_g 近くでのEinsteinの関係の破れ

it-Polystyrene

$T_g = 99.8$℃

$$\boxed{L \propto \lambda \propto (V\eta_T)^{-1/2}}$$



η_T

圧力場 ○

Hoffmanの推奨 D_T

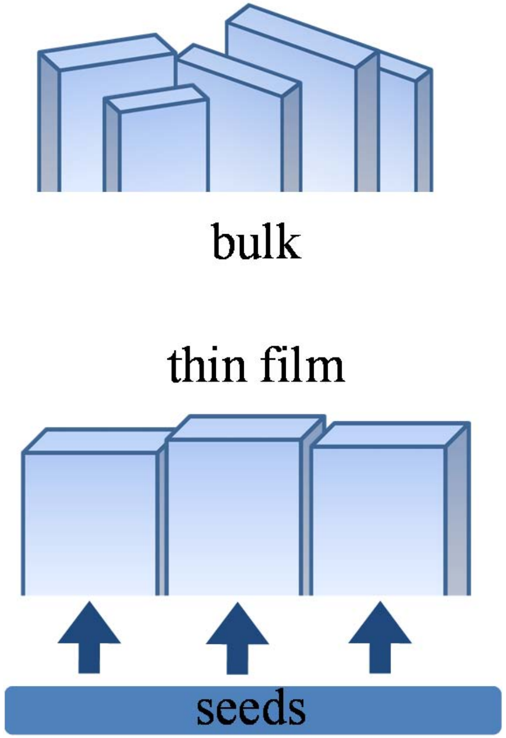
Kajioka, Yoshimoto, Taguchi, Toda: *Macromolecules*, 2010, **43**, 3837

4. 超薄膜(<70nm)からの結晶化

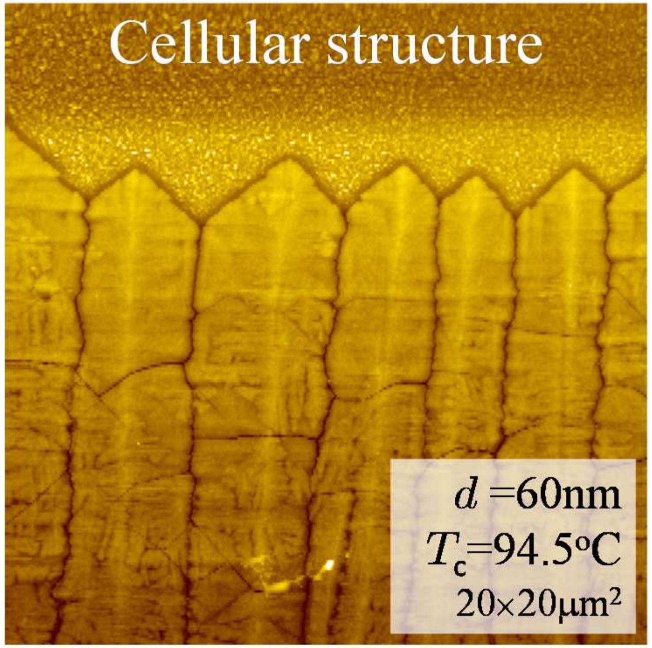
枯渇領域

圧力場による物質（高分子）の輸送が本質的な役割

同一高分子をバルクから，超薄膜から，結晶化させることで，定量的な評価が可能となる。



iPB-1平板ラメラ結晶



H. Kajioka, K. Taguchi, A. Toda: 2011, *Macromolecules*, **44**, 9239

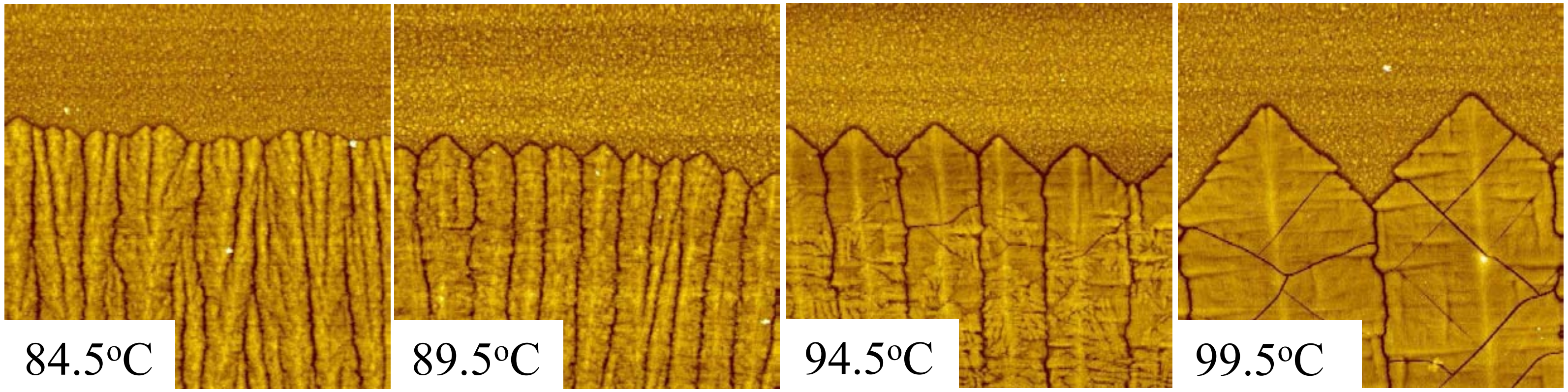
d = 55-60nm

4. 超薄膜(<70nm)からの結晶化（iPB-1）

λ のT_c 依存性

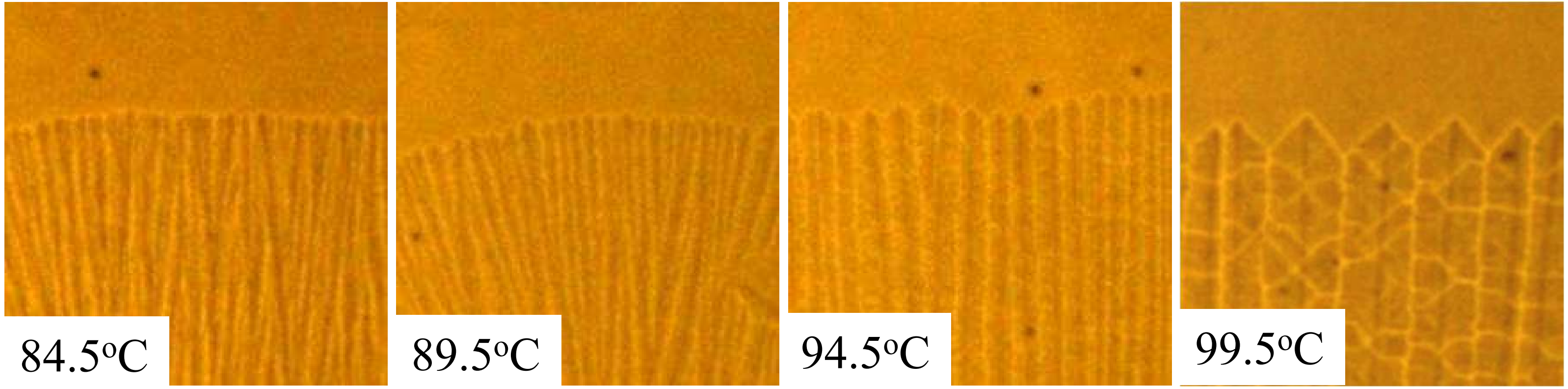
AFM

20×20μm^2



位相差顕微鏡

50×50μm^2

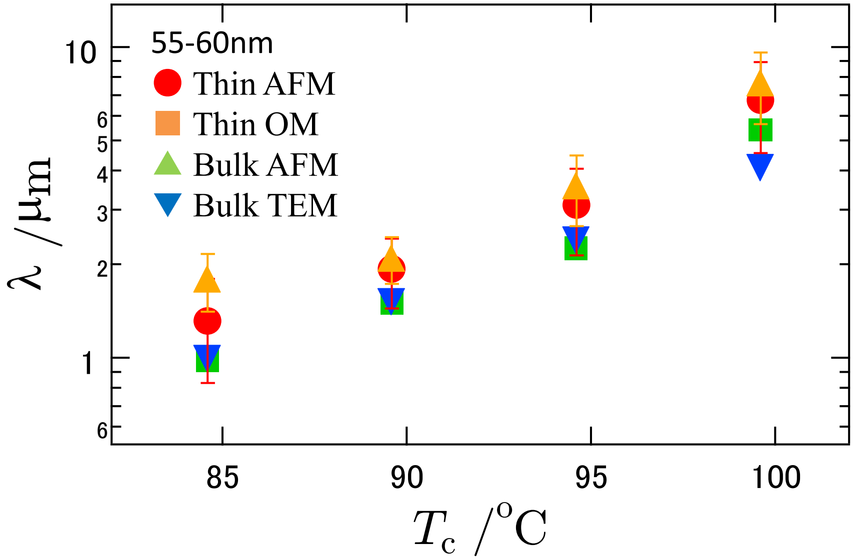


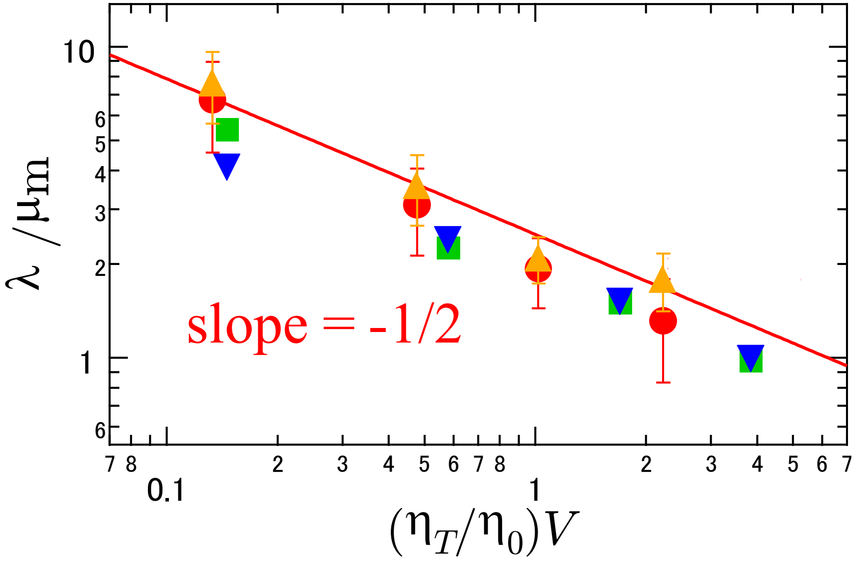
H. Kajioka, K. Taguchi, A. Toda: 2011, *Macromolecules*, **44**, 9239

4. 超薄膜(<70nm)からの結晶化（iPB-1）

λ のT_c 依存性

H. Kajioka, M. Hikosaka, K. Taguchi, A. Toda*Polymer* **49** ('08) 1685



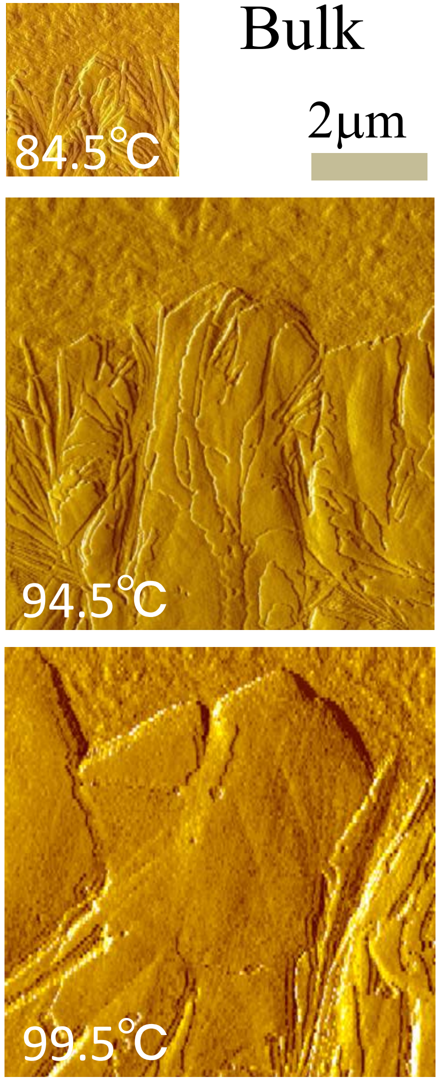


圧力場による

$$\lambda \propto (\eta_T V)^{-1/2}$$

Bulkと超薄膜の結果がよく一致

圧力場 ○



H. Kajioka, K. Taguchi, A. Toda: 2011, *Macromolecules*, **44**, 9239

高分子球晶形成機構　まとめ

再配向 と 枝分かれ による球晶形成

折り畳み面の応力不釣り合いによる再配向
自発的な勾配場により不安定化して生じる枝分かれ
我々の提案：２つの機構の動的カップリング

1. 球晶の特徴づけ（バンド周期，斑模様の特性長）

2. 高次組織サイズ $\propto$ 構成ブロックサイズ

温度依存性，分子量依存性，超薄膜結晶化

$\Rightarrow$　自発的な勾配場 ＝ 圧力勾配場（固－液密度差）

Schultz JM, "Self-Generated Fields and Polymer Crystallization", *Macromol*, 2012, **45**, 6299
Toda A, "Spherulitic Growth in Crystalline Polymers", Encyclopedia of Polymers and Composites, 2014, Springer.
Crist B, Schultz JM, "Polymer spherulites: A critical review", *Progr Polym Sci*, 2016, **56**, 1.