

## 高分子結晶化における構造発現とその融解機構

広島大院先進理工 戸田昭彦

溶液やメルト中で糸毬状の形態をとる屈曲性の高分子が、規則正しく配列し直されて結晶化する際、分子鎖長よりもはるかに短い10 nm程度の長さで折り畳まれて結晶化することで、独特の構造が単結晶や微結晶の集合組織である球晶として発現する。折り畳み鎖結晶化がKellerらにより1957年に発見されて以来<sup>1-3)</sup>、なぜいかにどのようにして折り畳まれて結晶化するのかという問いに対しては、成長面上での表面核形成律速に基づくLauritzen-Hoffmanモデル<sup>4)</sup>を端緒とした膨大な数の研究がなされてきた。折りたたみ鎖単結晶(FCC)の成長は表面核形成により生成された新たな層が成長すること(核形成-成長)で進行し、瀬戸-Frankモデル<sup>5-7)</sup>により記述される。また、折り畳み鎖部分間に生じうる立体障害により、捻れ、巻き、球面などの様々な立体形状を取る高分子単結晶も多い。<sup>8)</sup>折り畳み鎖は非結晶学的な方位への結晶振れも引き起こし、結晶の枝分かれとカップルすることで、1つの単結晶が枝分かれと再配向を繰り返すことになり、空間が微結晶集合体により球状に埋め尽くされた球晶と呼ばれる構造が形成される。球晶は折り畳み鎖結晶が溶融体から成長する際に普遍的に見られる高次構造である。結晶振れの向きが一方向のとき、偏光顕微鏡下で同心円状の縞模様をもつバンド球晶が形成される。一方、球晶形成に必要なとされる結晶枝分かれ機構については、成長界面不安定性に基づくKeith-Paddenの古典的モデル<sup>9)</sup>がよく知られている。準安定なFCCの更なる特徴として、1次結晶化と呼ばれる試料内が球晶で埋め尽くされる過程の後にも、再組織化と呼ばれる結晶の厚化や完全性の上昇による2次的な結晶化が徐々に(log t 的に)進行する。

一方で、結晶化の逆過程となる融解に関しても、一般の結晶では、特殊な加熱法<sup>10)</sup>により結晶内部から始まる融解を例外として、結晶の角から融け始めることで新たな表面を作らず進行できるので、結晶内の融解核形成のような活性化障壁は必要とされず、試料温度が融点に達すると、融点以上には過熱せず、結晶表面は融点に保たれたまま(熱拡散過程に律速されて)完了する過程であるとされている。この融解キネティクスに関しても、高分子結晶は融点以上に過熱しているのではないかと、Wunderlich<sup>11)</sup>やKovacs<sup>12)</sup>らによる指摘が古くからあった。10 nm程度の厚さの板状晶であるFCCは、Gibbs-Thomson効果により、熱力学的平衡融点以下で融ける準安定な状態にある。そのため、昇温によりFCCの融解過程を測定する際、より厚く安定な構造へと再組織化することで見かけの融点が増加すると共に、融解-再結晶化-再融解サイクルが繰り返される非常に複雑な過程となる。すなわち、作成した結晶本来の融解キネティクスを計測するためには、十分安定な結晶の融解を見るか、再組織化や融解-再結晶化に時間的猶予を与えない高速昇温により計測する必要がある。近年開発されたチップセンサーによる高速熱測定法は、毎秒数千度程度の高速昇温で定量的に再現性よく融解過程を計測することができるため、融解キネティクス研究に適した手法となる。

以上のような高分子独自の折りたたみ鎖結晶化による構造発現に関する古典的モデルに基づく機構、あるいはその逆過程となる独特な融解キネティクスや融点近傍の高温状態における複雑な振る舞いについては、未解決のまま残されていた難題も数多い。今回、これらの話題への我々の取り組みについて、以下の順番でその概略を紹介する。

1. 結晶成長様式とモルフォロジー<sup>13-15)</sup>
2. 球晶形成機構 (PE<sup>16,17)</sup>, PVDF<sup>18)</sup>, iPB1<sup>19,20)</sup>, iPS<sup>21)</sup>, PCL<sup>22)</sup>)
3. 融解キネティクス<sup>23-28)</sup>
4. 融解・再結晶化・再組織化, Thermal Gibbs-Thomsonプロット<sup>29-38)</sup>

1 A. Keller: *Phil. Mag.*, **2** (1957) 1171. 2) P. H. Till Jr.: *J. Polym. Sci.*, **24** (1957) 301. 3) E. W. Fischer: *Z. Naturforsch.*, **12a** (1957) 753. 4) J.D. Hoffman, G.T. Davis, J.I. Lauritzen Jr., *Treatise on Solid State Chemistry* Vol. 3, N.B. Hannay Ed., pp. 497-614, Plenum Press (1976). 5) T. Seto, N. Mori, *Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn.* **12** (1969) 157. 6) F. C. Frank, *J. Cryst. Growth* **22** (1974) 233. 7) A. Toda, H. Kiho, H. Miyaji, K. Asai, *J. Phys. Soc. Japan*, **54** (1985) 1411. 8) B. Lotz, S.Z.D. Cheng, *Polymer* **46** (2005) 577. 9) H.D. Keith, F.J. Padden Jr., *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 2409. 10) J. Chikawa, S. Shirai: *J. Cryst. Growth*, **39** (1977) 328. 11) E. Hellmuth, B. Wunderlich, *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 3039. 12) A.J. Kovacs, A. Gonthier, C. Straupe, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **50** (1975) 283. 13) A. Toda, *Colloid Polym. Sci.*, **270** (1992) 667. 14) A. Toda, M. Okamura, M. Hikosaka, Y. Nakagawa, *Polymer* **44** (2003) 6135. 15) A. Toda, M. Okamura, M. Hikosaka, Y. Nakagawa, *Polymer* **46** (2005) 8708. 16) A. Toda, K. Taguchi, H. Kajioka, *Macromolecules* **41** (2008) 7505. 17) A. Toda, M. Okamura, K. Taguchi, M. Hikosaka, H. Kajioka, *Macromolecules* **41** (2008) 2484. 18) A. Toda, K. Taguchi, M. Hikosaka, H. Kajioka, *Polymer J.* **40** (2008) 905. 19) H. Kajioka, M. Hikosaka, K. Taguchi, A. Toda, *Polymer* **49** (2008) 1685. 20) H. Kajioka, K. Taguchi, A. Toda, *Macromolecules* **44** (2011) 9239. 21) H. Kajioka, S. Yoshimoto, K. Taguchi, A. Toda, *Macromolecules* **43** (2010) 3837. 22) A. Toda, K. Taguchi, H. Kajioka, *Polymer* **53** (2012) 1765. 23) A. Toda, K. Yamada, M. Hikosaka, *Polymer* **43** (2002) 1667. 24) A. Toda, *J. Therm. Anal. Calor.* **123** (2016) 1795. 25) A. Toda, K. Taguchi, K. Nozaki, T. Fukushima, H. Kaji, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 3637. 26) A. Toda, I. Kojima, M. Hikosaka, *Macromolecules* **41** (2008) 120. 27) A. Toda, R. Androsch, C. Schick, *Polymer* **91** (2016) 239. 28) A. Toda, R. Androsch, C. Schick, *Macromolecules* **54** (2021) 8770. 29) A. Toda, C. Tomita, M. Hikosaka, Y. Saruyama, *Polymer*, **39** (1998) 5093. 30) A. Toda, C. Tomita, M. Hikosaka, *J. Therm. Anal.*, **54** (1998) 623. 31) A. Toda, *Thermochim. Acta* **682** (2019) 178404. 32) A. Toda, *Polymers* **13** (2021) 152. 33) Y. Furushima, S. Kumazawa, H. Umetsu, A. Toda, E. Zhuravlev, C. Schick, *Polymer* **109** (2017) 307. 34) Y. Furushima, C. Schick, A. Toda, *Polym. Cryst.* **1** (2018) e10005. 35) Y. Furushima, A. Toda, C. Schick, *Polymer* **202** (2020) 122712. 36) A. Toda, K. Taguchi, G. Kono, K. Nozaki, *Polymer* **169** (2019) 11. 37) A. Toda, K. Taguchi, K. Nozaki, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 2493. 38) A. Toda, K. Taguchi,