



研究ノート

高分子の秩序構造形成過程を分子レベルから眺める

田代孝二*

Microscopically-Viewed Ordering Process of Polymers

Key Words : Crystallization, Polyethylene, syndiotactic Polystyrene, Structure, Time-Resolved Measurement

1. はじめに

合成高分子は一般に規則的な結晶域と乱れた構造の非晶域が極めて複雑に入り混じった系である。結晶域と非晶域の集合の仕方でもって、すなわち高次構造に依存して、その高分子の性能は大きく左右される。従って、この高次組織構造をうまく我々の意思通りにコントロールすることができれば、思うがままの性能を引き出すことが出来るはずである。そのためには、複雑な高次構造が如何なる機構によって形作られていくのかを詳しく解明せねばならない。例えば、高温でポリエチレンを融解させると、分子鎖は糸まりに似たランダムコイル形態をとる。この状態から温度を下げていくと、このランダムコイルは規則的な構造を持った結晶領域(うすい板状のラメラ)と乱れた構造の非晶領域とが集合した球晶に変わっていく。図1に、その模式図を示した。この球晶の内部ではラメラが幾枚も積み重なっている。1枚のラメラの中では、何本もの分子鎖が集合しており、各分子鎖は一定長さだけ真っ直ぐに伸びては表面で折れ曲がることを繰り返して存在している(折れたたみ現象)。どのようなプロセスでもってランダムコイルが規則的なラメラ構造に転移していくのか?、何故ラメラが幾枚も重なって集合してくるのか?、一本の分子鎖は、このラメラの中でどのような軌跡を描いているのか?など、高次組織を形成

する過程において、様々の問いかけが沸き起こってくる。しかし残念ながら、依然としてこれらの難問は未解決のままである。我々は、X線散乱、中性子散乱、赤外ラマン分光、計算機シミュレーションなど可能なかぎり数多くの手法を駆使し、様々の方向から高分子の結晶化現象を分子レベルから眺めようと、ここ10年ほど努力してきた。ここでは、例としてポリエチレンの等温結晶化過程およびポリスチレンのガラス状態からの溶媒融起結晶化過程における構造変化について紹介する。

2. ポリエチレンの等温結晶化過程における構造変化

ポリエチレン(PE)は最も基本的かつ重要な高分子物質であるが、この試料は極めて速い速度で結晶化を起し、時間とともに生じる構造変化を高速に追跡することは非常に困難であるとされてきた。結晶化の実験では試料を融点以上から一定の結晶化温度まで一気にジャンプ、冷却させ、その結晶化温度で一定に保ちながら構造変化を調べていく方法(等温結晶化)をとる。これまでの研究では、温度ジャンプと称しながらもジャンプの仕方が甚だ拙く、極めて緩やかな温度変化になってしまっており、得られる結果を曖昧にしてきた。我々は温度ジャンプ装置を長い年月をかけて開発し、その結果、600~4000℃/分の速さで温度ジャンプを行い、またジャンプ後の温度も±0.3℃程度に抑えることができるようになった。そして、このプロセスにおいて高速スキャン型フーリエ赤外分光光度計を用いた振動スペクトルの時間分解測定やシンクロトロン放射光を光源とする広角ならびに小角X線散乱の時間分解測定を行い、分子レベルおよびラメラレベルからの情報を得ることを試みた。

例えば図2は、温度ジャンプ直後からの赤外スペ

* Kohji TASHIRO
1950年9月24日生
1978年大阪大学大学院理学研究科高分子学専攻博士課程修了
現在、大阪大学大学院・理学研究科・高分子科学専攻、教授、理学博士、
高分子構造物性論
TEL 06-6850-5455
FAX 06-6850-5453
E-Mail ktashiro@chem.sci.
osaka-u.ac.jp



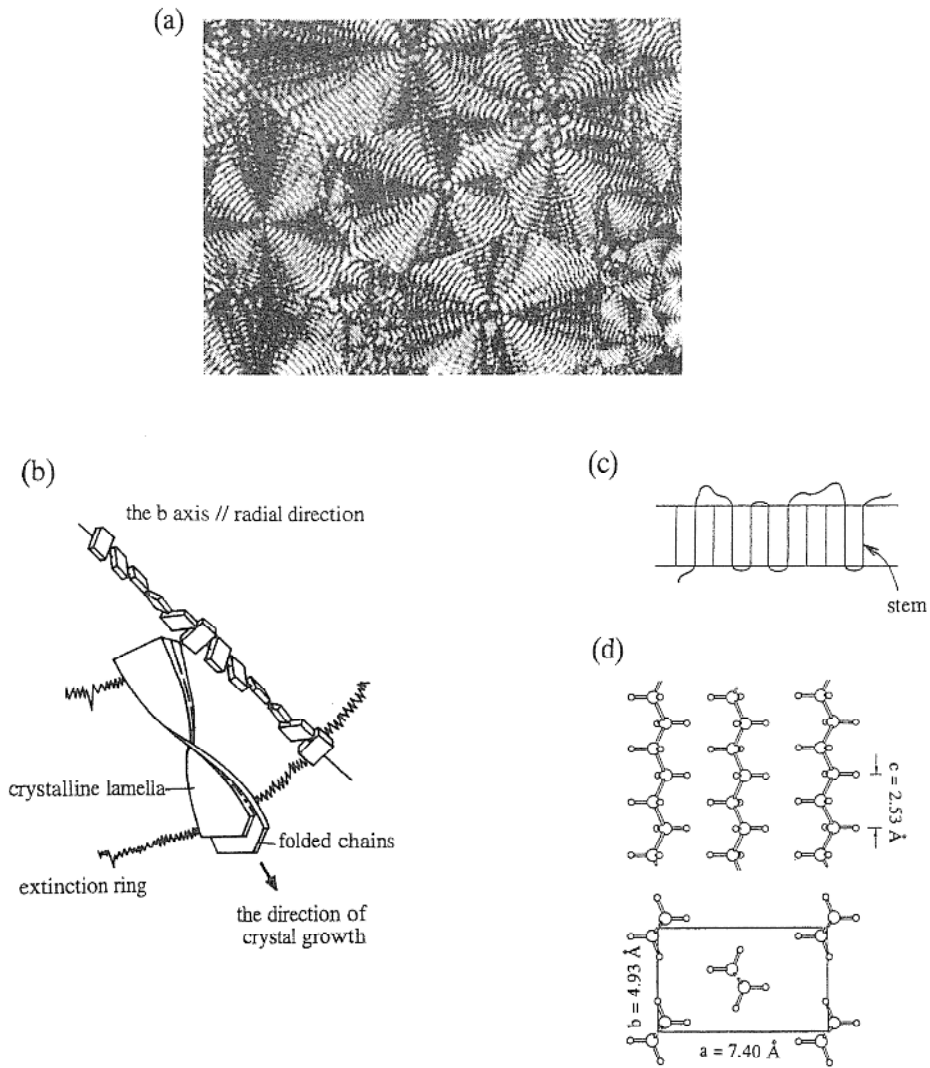


図1 ポリエチレンの球晶ならびに様々のレベルから眺めた内部構造

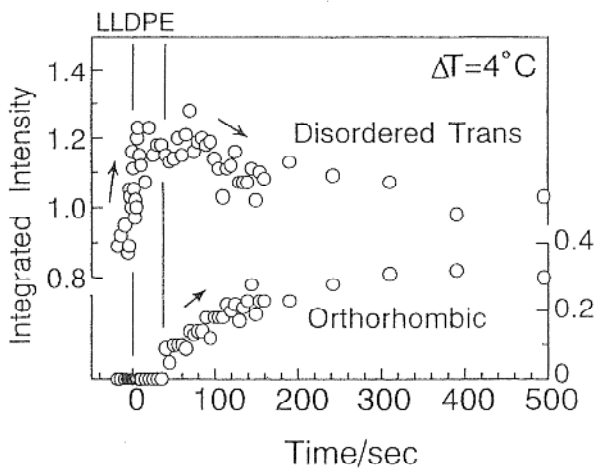


図2 ポリエチレン等温結晶化過程における赤外バンドの強度変化

クトル変化を約1秒間隔で測定し、そのバンド強度を時間に対してプロットしたものである。それ以前に我々は、ポリエチレンの様々の分子鎖形態と赤外バンドとの関係を明らかにしていた¹⁾。例えば1368, 1352, 719 cm^{-1} バンドは、コンフォーメーション的に乱れたトランス鎖特有のものであるが、これらのバンドが、温度ジャンプ後、急速に出現し、しばらくその強度を保持した後、徐々に減少していった。それと平行して規則的なトランス鎖特有のバンド(728 cm^{-1} など)が出現、強度を増加していった。すなわち、融解状態からの等温結晶化の初期過程では、ランダムコイル中に、短い、コンフォーメーション的に乱れたトランス鎖がまず発生し、それが次第に長い規則的なトランス鎖の斜方晶型結晶へ成長していくことがこれらのデータから判明した。つまり、

ランダムコイルから直接、規則的な分子形に移行していくのではなく、乱れたトランス鎖形態を中間相として途中でとることが実験的に初めて明らかになった^{2,3)}。

上記の振動スペクトルの測定と平行して等温結晶化過程における小角および広角X線散乱の時間分解測定を行った³⁾。実験は、シンクロトロン放射光を線源として用い高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリーで行なった。そして散乱データを定量的に解析し、赤外実験結果と比較した。その結果、次のような結晶化のイメージを描くことが出来た(図3)。まず、ジャンプの直後から、熔融状態の中に乱れたトランス形態の分子鎖が出現し、さらに不規則-規則転移を経て規則的なトランス鎖形態へと変化していく。この分子鎖形態の変化は系全体としての密度揺らぎを生じさせる。時間がたつと、規則的なトランス形態の部分(高密度部分)が結晶核として成長し、ラメラを形成する。そして、およそ800 Åの周期をもったラメラ積層構造が生じる。ただし、ラメラの厚みは60~100 Å程度しかなく、事実上、孤立ラメラが非晶の海の中に存在している構造を想像させる。時間とともに、遠く離れたラメラとラメ

ラの間に新たにラメラが出現成長して、この周期は短くなる(~400 Å)。密度の熱的揺らぎも次第に小さくなり、安定したラメラ積層構造ができていく。また、中性子散乱実験の結果、この結晶化過程においては分子鎖の広がりほとんど変わらず、分子鎖は互いに絡み合いながら一つのラメラの中で整列していくこともわかった⁴⁾。このプロセスは、高分子の熔融状態からの結晶化機構としては極めて自然な(ある意味で常識的な)描像である。しかし、それが長年にわたってほとんど不明とされ、ここで述べた種々の実験データの総合的考察によって実験的に初めて明らかにすることができた点、意義は大きいと考えている。

3. シンジオタクチックポリスチレンガラスにおける溶媒誘起結晶化現象

シンジオタクチックポリスチレン(sPS)を熔融後、液体窒素温度まで急冷するとガラス状態になる。このガラス試料を有機溶媒雰囲気下に置くと不思議なことに結晶化を起し、コンフォーメーションがランダムコイルから規則的ならせん形に秩序化する。その過程における構造変化を明らかにするために、赤外、ラマン、広角X線散乱の時間分解測定を行った^{5,6)}。

まず、溶媒だめを設けた光学セルを作成し、溶媒蒸気をガラス試料に導入した時点からの赤外およびラマンスペクトルの時間変化を測定した。溶媒が試料中に侵入してしばらくした後、非晶領域に特有なバンドが強度を低下させ、結晶域に特有なバンドの強度が増加していった。これらのスペクトル変化において、同じ結晶性バンドでも振動モードによって出現するタイミングが異なっていることに気づいた(図4)。これは、振動モードによって、らせんの長さに対する感度が異なっていることに基づくと考えられる。赤外あるいはラマンバンドが、らせんがある程度の長さになって初めて観測される時、その長さを、そのバンドに対する臨界連鎖長と呼ぶ⁷⁾。溶媒雰囲気下に試料をおいた場合、まず臨界連鎖長の短い振動バンドが観測され始め、それに遅れて臨界連鎖長の長い振動バンドが観測された。これらの観測結果は、規則的ならせんの長さの成長過程を捉えていることに他ならない。

一方、同じく溶媒吸収過程におけるX線散乱測定を行い、結晶由来の反射ピーク強度の時間依存性な

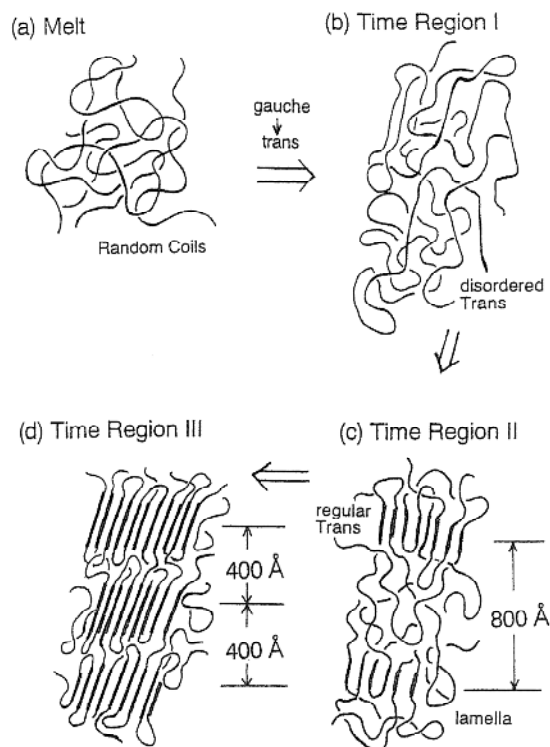


図3 ポリエチレン等温結晶化過程における構造変化模式図

どを評価した。そして、上記の赤外ラマンスペクトル測定データと比較した。図4に、それをまとめて

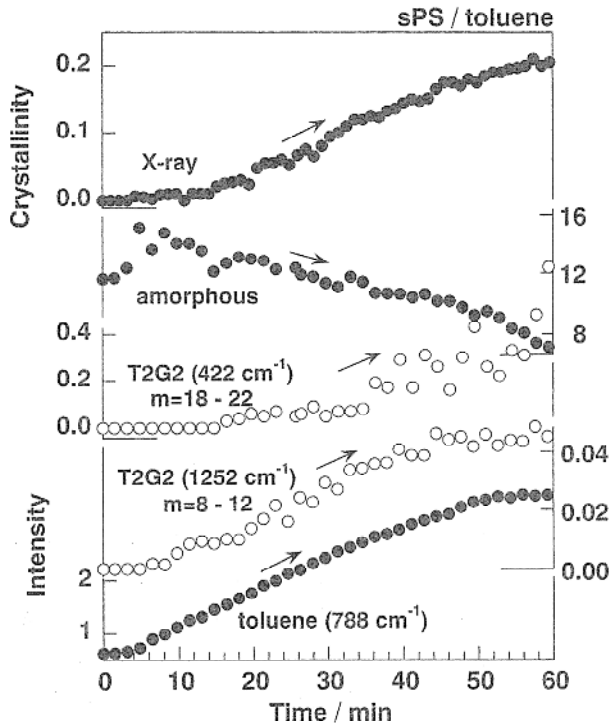


図4 シンジオタクチックポリスチレンの溶媒誘起結晶化過程におけるX線、ラマン散乱強度の時間変化(T₂G₂:規則らせんのコンフォーメーション)

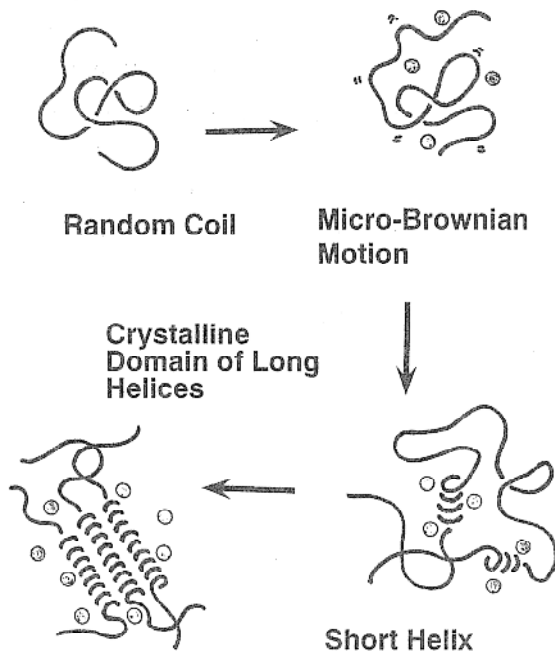


図5 シンジオタクチックポリスチレンの溶媒誘起結晶化過程における構造変化

示す。溶媒導入後、まず溶媒特有のバンドが出現し、次いで、短い臨界連鎖長のバンドが観測され始めた。この時点ではX線散乱データからは結晶の信号は出ていない。さらに時間が経って、より長い臨界連鎖長のバンドが強度を持ち始めるころに初めて、結晶由来のX線散乱が強度を増大させ始めた。すなわち、図5に示すように、溶媒を導入させると、ランダムコイルの中に短いらせんが形成されるが、隣同士の配列は出来ていない。さらにらせんが成長するとともに、横方向の配列も規則化し、結晶格子が作られ、そこに至って初めてX線散乱が観測されるようになる、との構造変化を描き出すことが出来る。

高分子物質は一般にガラス転移点を持っており、その温度以下では非晶領域中の分子鎖は運動を凍結されているが、ガラス転移点以上になると動き始め、結果として結晶化が起こる。sPSのガラス転移点は約100℃であり、それ以下の温度では、どんなに熱処理をしても結晶化は起こらないはずである。にもかかわらず、上記の溶媒誘起結晶化は室温で観測されている。溶媒は、sPSの分子鎖の運動性を高めガラス転移点を下げる役割をしていると想像されるが、そのことを実際に観測するにはどうすればよいであろうか？分子鎖の運動性を評価する方法としては、固体NMR、誘電緩和、力学緩和などの測定手段が簡便であるが、溶媒雰囲気下での測定は極めて困難である。我々は、赤外吸収バンドの半値幅やピーク位置が分子鎖の運動性に依って変化することを利用して、溶媒雰囲気下における運動性の変化を観測することを試みた。その結果、溶媒注入直後から非晶性バンドには、ピーク位置の低波数シフトが認められ、同時に半値幅が増加していった。溶媒導入によって非晶鎖の運動が活性化されていることを示している。このことが起こった後に初めて、臨界連鎖長の短いらせんバンドが観測され始め、結晶化が一気に進んでいく。

この研究ノートでは、我々がここ十年ばかり行ってきた高分子結晶化機構に関する仕事の一端を紹介した。高分子の複雑な構造形成がどのような機構で行われているのかを分子レベルから明らかにすることは、最初に述べたように、結局は、その高分子の高次組織を思うがままに制御することにつながるはずである。しかし、高分子が複雑系物質の典型であると言われていることからわかるように、我々

がクリアーすべきハードルはあまりにも高く多すぎる。

参 考 文 献

- 1) K. Tashiro, S. Sasaki, M. Kobayashi, *Macromolecules*, **29**, 7460 (1996).
- 2) K. Tashiro, S. Sasaki, N. Gose, M. Kobayashi, *Polym. J.*, **6**, 485 (1998).
- 3) S. Sasaki, K. Tashiro, M. Kobayashi, Y. Izumi, K. Kobayashi, *Polymer*, **40**, 7125 (1999).
- 4) S. Sasaki, K. Tashiro, N. Gose, K. Imanishi, M. Izuchi, M. Kobayashi, M. Imai, M. Ohashi, Y. Yamaguchi, K. Ohya, *Polym. J.*, **31**, 677-686 (1999).
- 5) K. Tashiro, Y. Ueno, A. Yoshioka, F. Kaneko, M. Kobayashi, *Macromol. Symp.*, **141**, 33 (1999).
- 6) K. Tashiro, S. Sasaki, Y. Ueno, A. Yoshioka, M. Kobayashi, *Korea Polym. J.*, in press.
- 7) M. Kobayashi, K. Akita, H. Tadokoro, *Die Makromol. Chemie* **118**, 324 (1968).

