

環状ポリエチレンの球晶成長速度から探る高分子の結晶成長に及ぼす トポロジカルな拘束と結び目絡み合いの効果

北原 綱樹^{*1}・山崎 慎一^{*1}・木村 邦生^{*1}

(受付 2011 年 6 月 1 日・審査終了 2011 年 8 月 10 日)

要 旨 高分子の結晶成長に及ぼすトポロジカルな拘束と結び目絡み合いの役割を解明するために、分子量の異なる 3 種の環状ポリエチレン(C-PE)と直鎖状ポリエチレン(L-PE)の球晶成長速度 G を過冷却度 ΔT の関数として測定した。C-PE および L-PE 試料は、修飾型および第二世代 Grubbs 触媒を用いて *cis*-cyclooctene を開環重合して得られるポリマーを水素化することによってそれぞれ調製した。調製した試料の重量平均分子量 M_w は、C-PE が 9300, 43600 および 86500, L-PE が 44000 であった。すべての試料の G は $G = G_0 \exp(-B/\Delta T)$ の式に従い、球晶成長が表面二次核生成律速過程であることがわかった。C-PE の M_w の増加とともに、 $\log G$ 対 ΔT^{-1} のプロットの傾き B が増加することがわかった。 B は核の折りたたみ面の表面自由エネルギー σ_e に比例することから、折りたたみ面の規則性が、 M_w の増加とともに向上していることに対応している。換言すると、C-PE の M_w が小さくなるほど、核の折りたたみ面が乱れてくることを意味している。これは、C-PE の M_w が小さくなるほど、環状高分子特有のトポロジカルな拘束が大きくなるためであると考えられた。一方、 M_w がほぼ等しい、 $M_w = 43600$ の C-PE と $M_w = 44000$ の L-PE の $\log G$ 対 ΔT^{-1} のプロットの傾きはほぼ一致するが、C-PE の G_0 は L-PE のそれよりも 1 桁以上小さいことがわかった。C-PE ではトポロジカルな拘束が存在するために、結晶成長における下地結晶面への吸着様式が L-PE とは異なり、C-PE が結び目絡み合いをもたないことによる結晶成長の有利さを解消する以上に C-PE の結晶成長を抑制している可能性が推察された。

1 緒 言

1.1 高分子鎖のトポロジー性と絡み合い種類

高分子の核生成と結晶成長は鎖の絡み合いによって有意に抑制されることはよく知られている^{1)~5)}。なぜなら核生成や結晶成長の際に、高分子鎖は核と融液界面に存在する絡み合いを解消し、結晶格子内へ滑り拡散しなくてはならないからである^{6),7)}。しかしながら、どのような種類の絡み合いが主として高分子の核生成を支配するのかは、不明のままである。以前の研究で、筆者らは重合結晶化で得られた絡み合いがほぼない直鎖状ポリエチレンの一次核生成速度 I の融液保持時間 Δt 依存性に基づき、高分子鎖の絡み合いの階層化モデルを提案した⁴⁾。それによると、融解直後のような短い Δt (< 20 min) においてねじれ絡み合いのような単純な絡み合いが構築され、その後結び目絡み合いのような複雑な絡み合いが徐々に構築されると結論された。ねじれ絡み合い

は結び目絡み合いに比べて絡み合い解消が容易であると考えことは当然である。結び目絡み合いの核生成や結晶成長に対する抑制効果はねじれ絡み合いのそれよりも大きいことが期待されるが、このことの実験的検証はいまだない。高分子の核生成と結晶成長に及ぼす絡み合い種類の効果を解明するために、環状高分子の核生成と結晶成長を研究することは非常に有用である。なぜなら、Figure 1 に示すように、環状高分子は鎖末端が関与した結び目絡み合いを構築することが物理的に不可能であるためである。環状と直鎖状高分子の核生成・結晶成長挙動を比較することによって、核生成と結晶成長における結び目絡み合いの役割をより明確にすることができる。本報では、不均一次核生成のように系中に存在する核剤として働く不純物の効果を考慮する必要のない結晶成長(二次核生成)過程に焦点を絞った。

Figure 2 は絡み合いが結晶成長を抑制する様子を模式的に表したものである。一次核生成の次段階である結晶成長は、下地結晶面に分子鎖が吸着することにより二次核が生成し、その二次核が下地面を覆うことの繰返しによって沿面成長していく過程である。二次核が結晶成長

^{*1} 岡山大学大学院・環境学研究科(☎700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1)

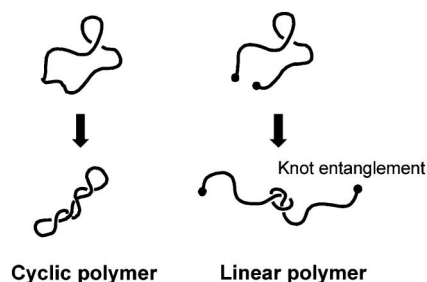


Figure 1. Entanglement species formed from cyclic and linear polymer. Cyclic polymer can not topologically form “knot” entanglement. The entanglements for cyclic polymer only consist of simple entanglements.

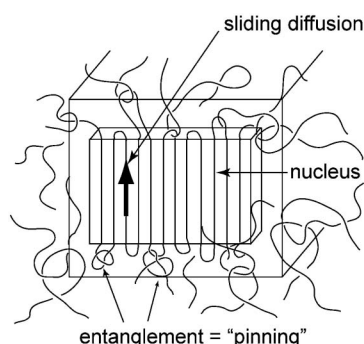


Figure 2. Schematic illustration of suppression of crystal growth by entanglements.

面上に発生する際、核がより大きく成長するためには融液と核の間の界面にある絡み合いは解消されなくてはならない^{6),7)}。絡み合いが解消されない場合には、その絡み合いはいわゆる **pinning** 効果として働き、高分子鎖の滑り拡散運動を妨げるため核生成・成長を抑制し、 I や球晶成長速度 G の低下をもたらす。Psarski らは、絡み合いのより少ないポリエチレン(PE)の伸びきり鎖結晶の融液からの G は、通常の折りたたみ鎖結晶の融液からのそれに比べて大きいことを示した⁵⁾。また、筆者らは、融液中の絡み合い密度 ν_e が融解前の伸びきり鎖結晶のラメラ厚 l に反比例することを利用して、 I と ν_e の間に次式のような実験的な関係が成立することを示した³⁾。

$$I(\nu_e) \equiv I_0 \exp(-\gamma \nu_e) \quad (1)$$

ここで、 I_0 は $\Delta t \equiv 0$ (すなわち $\nu_e \equiv 0$) における I であり、 γ は定数である。理想的な結晶の $\Delta t \equiv 0$ における融液は $l = \infty$ の伸びきり鎖結晶の融液に対応し、ある結晶の $\Delta t = \infty$ における融液は十分絡み合った熱平衡融液に対応することは言うまでもない。 ν_e は Δt の増加とともに単調に増加するので、 I は式(1)に従い減少することとなる。しかしながら、融液中の絡み合いには先述したよう

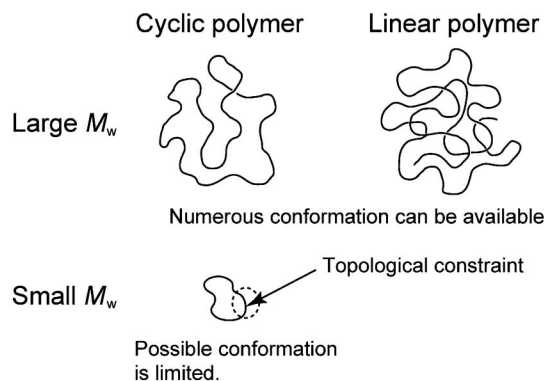


Figure 3. Schematic illustration of topological constraint of cyclic polymer.

にねじれ絡み合いや結び目絡み合いなどさまざまな種類が存在しており、それぞれの絡み合いが I や G にどのように寄与するのかの詳細についてはいまだ不明のままである。

1.2 環状高分子のトポロジー的拘束と結晶成長

これまでに、結晶成長過程に結び目絡み合いや環状高分子特有の末端が存在しないことに由来するトポロジカルな拘束が果たす役割に対する知見はほとんど得られていない。ここで、環状高分子のトポロジカルな拘束とは、Figure 3 に示すように、環状高分子の環員数が少ない場合に、取り得る可能なコンフォメーションに大きな制限が加わることを指す。直鎖状高分子では両端が自由に動けるため、取り得るコンフォメーションには環状高分子のような制限はかからない。もちろん、環状高分子の環員数が増加すれば、このようなトポロジカルな拘束が減少することはいうまでもない。

純度の高い環状高分子の調製が困難であることもあり、その結晶成長に関する報告はこれまでに非常に数が限られている。その中において、手塚らは環状および直鎖状ポリテトラヒドロフラン(PTHF)の球晶成長について報告している⁸⁾。それによると、同一分子量の環状および直鎖状 PTHF は結晶化温度 $T_c = \text{約} -20^\circ\text{C}$ において、最大球晶成長速度 $G_{\text{max}} = 2.6 \mu\text{m/s}$ および $6.0 \mu\text{m/s}$ をそれぞれ示すことを報告している。すなわち、環状 PTHF の球晶成長は直鎖状のそれよりも遅いことを表している。この結果について手塚らは、熔融状態におけるコンフォメーションエントロピーや二次核生成過程における成長面への吸着メカニズムあるいは、鎖の折りたたみ面の表面自由エネルギーに帰することができないのではないかと推察している。さらに、奥居らによれば、熔融状態から結晶に分子が配列されときのトポロジカルな効果が最も重要な要素であるとの指摘もある⁹⁾。この結果に対し、Córdova らは、環状高分子は直鎖状に比べ熔融粘度が小さいにもかかわらず驚くべき事であると述べ

ている¹⁰⁾。

一方, Córdova らは, 環状および直鎖状ポリ(ε-カプロラクトン)(PCL)の結晶成長について報告している¹⁰⁾。それによると, 同一分子量の環状および直鎖状 PCL は同一 T_c において, 環状 PCL の G は直鎖状のそれよりも 1 桁程度大きいことを示した。このことは, 環状高分子は直鎖状に比べ, 末端基が関与する絡み合いがなく, 融液中で拡散が容易であるため当然のことであると結論している。しかしながら, 結晶成長のキネティクスを議論するのに必要不可欠な G の ΔT に対する依存性評価がなされていないことを指摘しておく。さらに, Schäler らは, Córdova らと同様に環状および直鎖状 PCL のダイナミクスと結晶化について報告している¹¹⁾。同一分子量の比較ではないものの, 環状 PCL は直鎖状のそれに比べ高い移動性を有し, その結果環状 PCL は直鎖状のそれに比べ高い結晶化度を示すことを明らかにした。

以上のように, 環状高分子の結晶成長は直鎖状のそれに比べて遅いのか速いのかといった非常に根本的な問題も含めて, 環状と直鎖状の高分子の結晶化挙動については統一的な見解を得るに至っていないのが実状である。

1.3 環状ポリエチレンの一次核生成速度 I の過冷却度 ΔT 依存性

これまで筆者らの予備的な研究において, Figure 4 に示すように環状ポリエチレン(C-PE)と直鎖状ポリエチレン(L-PE)の I の ΔT 依存性を明らかにしてきた¹²⁾。Figure 4 において, C-PE(重量平均分子量 $M_w = 114800$)と L-PE ($M_w = 35400$)のすべての測定値は

$$I = I_0 \exp(-C/\Delta T^2)$$

に従い直線となった。この二つの試料は M_w が異なるので, 両者を比較するために次の換算を行った。以前の研究において, L-PE では, 直線の傾き C は M_w に依存せず一定であることと切片 $I_0 \propto M_w^{-2.4}$ であることから^{1),13)}, L-PE の M_w を C-PE と同じと換算して描いたのが図中の直線 L-PE ($M_w = 114800$)である。換算後の L-PE の直線と C-PE のそれを比較すると, 拡散項である I_0 は, C-PE の方が L-PE に比べはるかに大きく, 前者は後者に比べ一次核生成しやすいことがわかった。これは, C-PE では主としてねじれ絡み合いだけを有するが, L-PE ではねじれ絡み合いの他に末端が関与する結び目絡み合いが存在するために, 核生成を強く抑制するためであると考えられた。すなわち, L-PE は C-PE に比べより複雑な絡み合いを有するために, 核生成における絡み合いの解消が難しくなり, 結び目絡み合いが拡散を妨げる pinning 効果として働き, 滑り拡散しにくくなる。これらのことから, 結び目絡み合いをもたない C-PE では核生成が容易となるため, I_0 が L-PE に比べ大きくなったと考えられた。

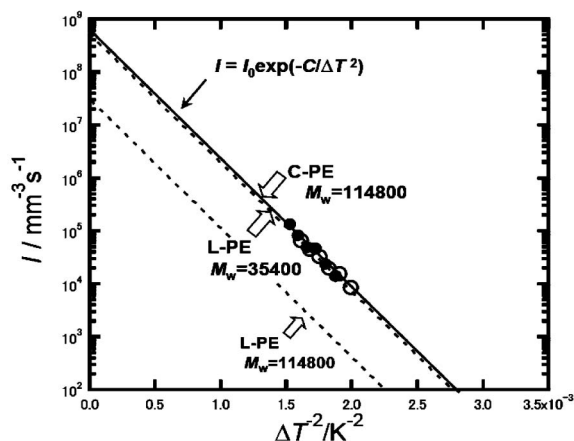


Figure 4. Plots of nucleation rate I of C-PE ($M_w = 114800$) and L-PE ($M_w = 35400$) against ΔT .

1.4 球晶成長速度 G の過冷却度 ΔT 依存性

古典的核生成理論によると, G は次のように表現できる¹⁴⁾。

$$G = G_0 \exp(-\Delta G^*/kT) = G_0 \exp(-B/\Delta T) \quad (2)$$

ここで, G_0 と B は定数であり, k はボルツマン定数, T は絶対温度である。 ΔT は $\Delta T = T_m^0 - T_c$ と定義され, T_m^0 は平衡融点, T_c は結晶化温度である。 G_0 は拡散定数 D に関係した量で, $G_0 \propto D$ であり, 高分子鎖の「絡み合いの解消」, 「分子鎖の引きずり込み」, 「滑り拡散」などのすべての寄与を含んでいる。一方, B は臨界核生成自由エネルギー ΔG^* に比例し, 結晶成長(二次核生成)の場合には次のようにかける¹⁵⁾。

$$\Delta G^* \propto \frac{B}{\Delta T} \propto \frac{\sigma \sigma_e}{\Delta g} \quad (3)$$

ここで, Δg は融解の自由エネルギー, σ と σ_e はそれぞれ側面と端面の表面自由エネルギーである。折りたたみ鎖結晶では, σ_e は σ より大きいことが知られている^{16),17)}。C-PE の σ は L-PE のそれと同じであると考えるのが自然であるから, B の違いは主に σ_e に帰することができる。C-PE と L-PE の σ が同一であると仮定すると, C の違いは核の端面の鎖の折りたたみの様子といった核の形の違いを反映することになる。本研究では, C-PE と L-PE の G_0 と B の値について議論する。

1.5 本研究の目的

本研究では, Grubbs 触媒による開環メタセシス重合を経由して合成された C-PE と L-PE の G の ΔT 依存性を比較検討することで, 高分子の結晶成長過程におけるトポロジカルな拘束と結び目絡み合いの果たす役割を明らかにすることを目的とした。

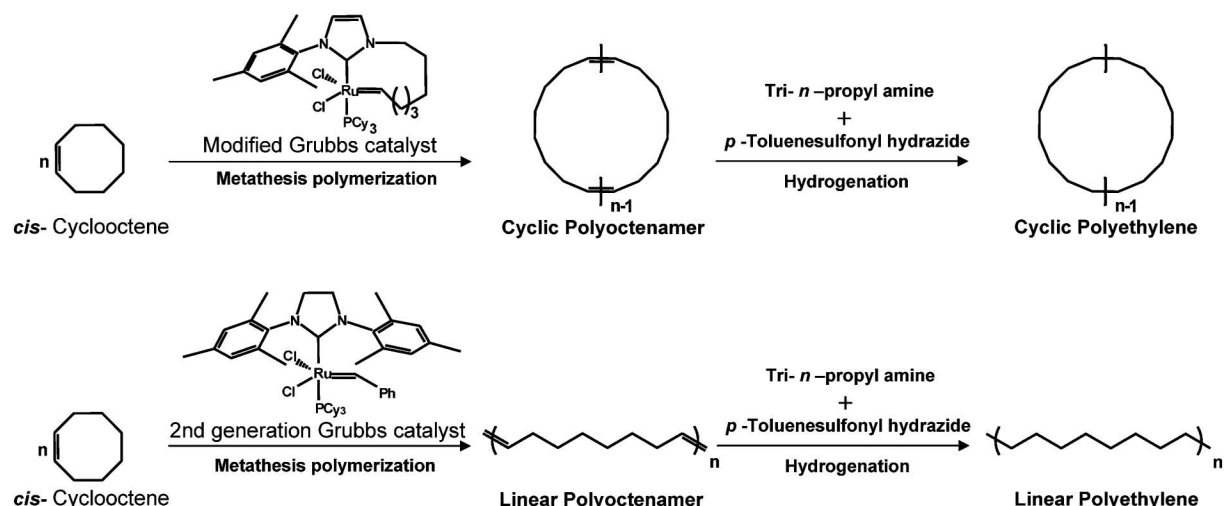


Figure 5. Preparation of C-PE and L-PE via olefin metathesis and hydrogenation.

Table 1. Molecular characteristics of C-PE and L-PE

Sample code	$[M]/[C]^a$	$T_p/^\circ C^b$	M_w^c	$T_m^0/^\circ C^d$
C-PE (9 k)	302	60	9300	133.2
C-PE (44 k)	300	60	43600	139.4
C-PE (87 k)	300	60	86500	140.7
L-PE (44 k)	490	30	44000	145.2

^{a)} Molar ratio of monomer to catalyst. ^{b)} T_p denotes the polymerization temperature. ^{c)} Determined by intrinsic viscosity measurements of PO precursor. ^{d)} Calculated by using eq. (4) and (5).

2 実験

2.1 C-PE と L-PE の合成

C-PE と L-PE は既報の合成例を参考に合成した¹⁸⁾. Figure 5 は C-PE および L-PE の合成法の概略を示している. 初めに, C-PE および L-PE 前駆体である環状および直鎖状ポリオクテナマー(PO)を, 修飾型と第二世代 Grubbs 触媒を用いて *cis*-cyclooctene をアルゴン雰囲気下, 所定温度で 24 h, 開環重合することによってそれぞれ合成した. 両 PE は *p*-toluenesulfonyl hydrazide を用いた水素化によって対応するポリエチレン(PE)に変換した¹⁹⁾. C-PE と L-PE の M_w は, 前駆体 PO の固有粘度測定から固有粘度 $[\eta]$ を求め, 文献¹⁸⁾に報告のある $[\eta]$ と M_w の関係から前駆体 PO の M_w を算出した後, 前駆体 PO の水素化が完全に行われ PE が得られたものと仮定して決定した. 調製した PE の分子量分布の指標である M_w と数平均分子量 M_n の比 M_w/M_n は, 前駆体 PO においておよそ 2-5 程度であった. 得られた PO および PE の構造確認は ¹H NMR および FT-IR 測定によって行った. 調製した試料の分子特性を Table 1 に示す.

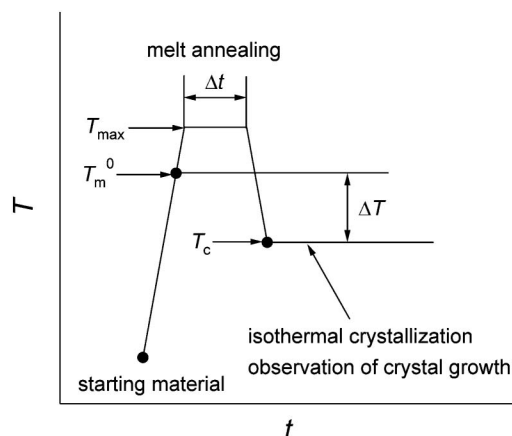


Figure 6. Schematic illustration of heating and crystallization processes.

2.2 球晶成長速度 G の測定

G の測定は, Figure 6 に示す温度プロファイルにしたがった. まず試料を 2 枚のカバーガラスにはさみ込み, オリンパス(株)社製偏光顕微鏡(BH-2)下で, 窒素気流下, 試料の酸化を防ぐことができるホットステージ(Linkam 社製 LK-600M)を用いて, 平衡融点 T_m^0 より十分高い温度($T_{max}=150^\circ C$)に加熱し, $\Delta t=3$ min だけ熱時アニールし, 以前の熱履歴を消去し均一な厚さのフィルムにした. その後, T_c まで冷却し, 等温結晶化させた. G は球晶半径 R の時間変化(dR/dt)を求めることで算出した. ここで, G は試料の分子量分布の影響を受けることが予想されるので, G の評価には単分散の試料を用いることが望ましい. 本研究で用いた試料の M_w/M_n は前駆体 PO の段階で決して小さいものではないが, 本研究で得られた G は同一 ΔT において複数回測定した値の平均を採用しており, G に及ぼす分子量

分布の効果は相対的に小さく、結論に影響しないものと考えられる。

2.3 C-PE および L-PE の平衡融点 T_m^0

G の過冷却度 ΔT 依存性を明らかにするためには、試料の T_m^0 の値が必要不可欠である。本研究の L-PE に対しては、Hoffman らによって報告されている直鎖状 PE に対する T_m^0 の分子量依存性の式(4)を採用した¹⁶⁾。

$$T_m^0 = 419.7 \frac{x - 0.542}{x + 0.46[7.667 + 1.987 \ln x + (5.6/x) - (0.25x - 7.0)(1 - T_m^0/419.7)]} / K \quad (4)$$

ここで、 x は PE のメチレンユニット数を表す。

一方、C-PE では環状構造のために無限の厚さを有する伸びきり鎖結晶を考えることはできない。したがって、ある分子量の C-PE の T_m^0 は、その半分の分子量を有する直鎖パラフィンの単一層伸びきり鎖結晶の融点と同等であると考えらるべきである。直鎖パラフィンの単一層伸びきり鎖結晶の融点の鎖長依存性は x を用いて、次式(5)のようにかけることが報告されている²⁰⁾。

$$T_m^0 = 414.3 \frac{x - 1.5}{x + 5.0} / K \quad (5)$$

各試料について、式(4)および(5)を用いて求めた T_m^0 も Table 1 にあわせて示した。

3 結果と考察

3.1 C-PE と L-PE の生成結晶モルフォロジー

Figure 7 に示すように、融液から生成する球晶のモルフォロジー観察を行った。C-PE (9 k) の結晶 ($\Delta T = 14.7$ K) は、結晶化時間 $t = 180$ s で数 μm 程度の大きさに成長した。形態は先端がやや尖った木の葉状であった。C-PE (44 k) の結晶 ($\Delta T = 24.4$ K) は、 ΔT が大きいにもかかわらず C-PE (9 k) に比べ生成・成長が遅く、 $t = 3000$ s でようやく数 μm 程度の大きさに成長した。L-PE (44 k) の結晶 ($\Delta T = 25.2$ K) は $t = 60$ s で生成し始め、 $t = 240$ s でほぼ完全に成長が完了した。そのモルフォロジーは比較的大きい角張った形状であった。

二次核生成において、下地結晶面の側面が広がる速さを h 、この下地面に発現した二次核の側面が成長する速さを v とすると、 $h \ll v$ のとき、結晶の外形は直線的になり、 $h < v$ のとき結晶の外形が丸みを帯びると考えられている²¹⁾。つまり、C-PE (44 k) は $h < v$ で、結晶の側面の成長(沿面成長)が速いので結晶が丸みを帯び、L-PE (44 k) は $h \ll v$ で、結晶の外形がより直線的になったと考えられる。また、観察されたモルフォロジーと今回の ΔT の範囲から考えて、C-PE (9 k) を除いて、Type B(いわゆる Regime II)の球晶成長領域にあると推定されるが²²⁾、モルフォロジーから結晶成長メカニズム

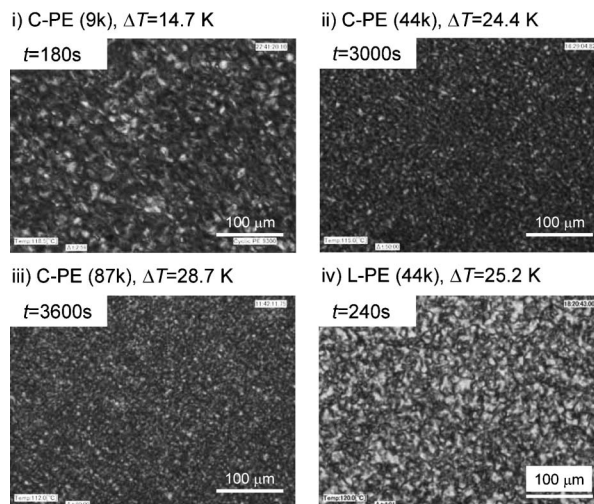


Figure 7. Typical morphology of crystals formed from the melt of C-PE (9 k, 44 k and 87 k) and L-PE (44 k).

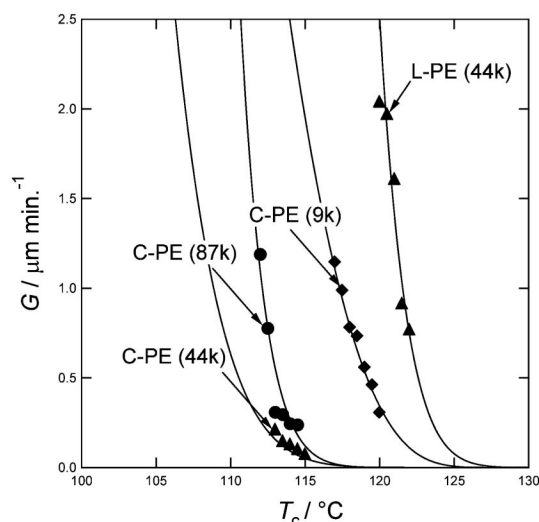


Figure 8. Plots of G of C-PE (9 k, 44 k and 87 k) and L-PE (44 k) against T_c .

を検討することは本報の目的から逸脱するので、これ以上の詳細な検討は行わないこととする。

3.2 C-PE と L-PE の G の ΔT 依存性

ホットステージと偏光顕微鏡による球晶成長の観察を基にして、横軸に t 、縦軸に R をプロットし、その直線の初期勾配から G を求め、 G を T_c に対して整理したものを Figure 8 に示す。C-PE と L-PE で同じ G を示すためには、C-PE は L-PE に比べより低い T_c が必要であることがわかる。この結果は、手塚らが報告した環状と直鎖状 PTHF の結果⁸⁾と同じ傾向であり、Schäler らと Córdova らが報告した環状と直鎖状 PCL の結果^{10),11)}とは正反対の傾向であった。この原因が高分子の化学構造の違いに由来するものなのか否かは、今後の当該分野に

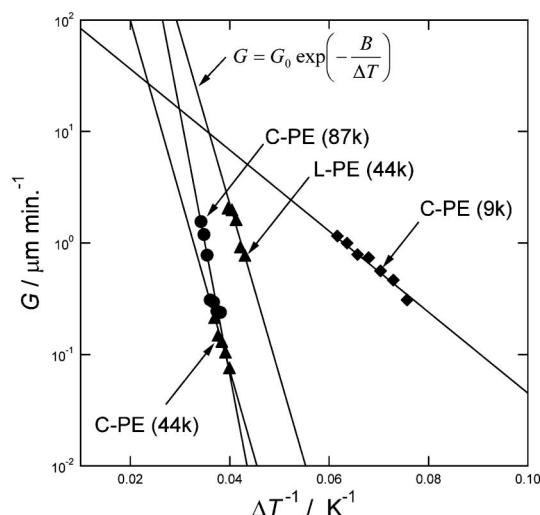


Figure 9. Plots of G of C-PE (9 k, 44 k and 87 k) and L-PE (44k) against ΔT^{-1} .

おける更なる研究の進展を待ちたい。

続いて、 G を ΔT^{-1} に対して整理したものを Figure 9 に示す。この図は、筆者の知る限り、環状高分子の G に対し、信頼できる T_m^0 の値を用いて ΔT 依存性を示した初めての例である。Figure 9 において、各試料のすべての実験値は、 $G = G_0 \exp(-B/\Delta T)$ の式に従い、球晶成長が二次核生成律速過程であることがわかった。また、C-PE では、 M_w の増加とともに、直線の傾き B が増大することがわかった。さらに、 M_w がほぼ等しい C-PE (44 k) と L-PE (44 k) では、直線の傾き B は両者でほぼ等しく、約 360 K であった。一方、縦軸の切片 G_0 の値が、前者は $1.37 \times 10^5 \mu\text{m min}^{-1}$ であるのに対し、後者は $3.22 \times 10^6 \mu\text{m min}^{-1}$ と前者に比べ非常に大きいことがわかった。

3.2.1 C-PE の直線の傾き B の M_w 依存性の理由

C-PE では、 M_w の増加とともに、直線の傾き B が増大することがわかった。このことは、先述したように式 (3) から考えて、直線の傾きが大きい C-PE はど核の折りたたみ面の σ_e が大きく、 M_w の増加とともに核の折りたたみ面の規則性が向上していることを反映している¹⁵⁾。換言すると、 M_w の低い C-PE の核の折りたたみ面は乱れており、loose loop が多数存在していることを示唆している。この理由は次のように考えることができる。C-PE (9 k) は M_w が小さいために、取り得るコンフォメーションに非常に大きな制限があり、直鎖上高分子の結晶成長で考えられているようなステムの繰返し折りたたみ型の結晶成長が非常に困難であると予想される。また、 ΔT から期待されるラメラの厚みに対して、環員数から取りうるものが可能なラメラの厚みの間に不整合が生じる可能性が非常に高い。たとえば、 ΔT が

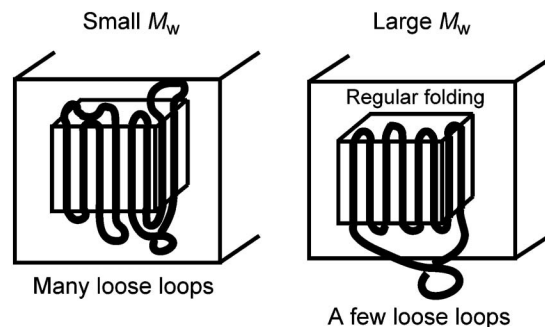


Figure 10. Schematic illustration of the regularity of fold surface of nucleus during the crystal growth of C-PE with different M_w .

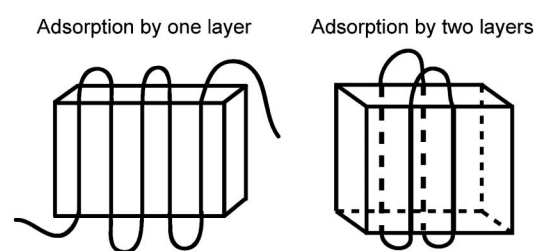


Figure 11. Schematic illustration of the adsorption mode of C-PE and L-PE during the crystal growth.

らは 20 nm のラメラ厚を取らなくてはならないところ、C-PE (9 k) では折りたたみなしの伸びきり鎖形態の長さが約 30 nm であり、折りたたみの有無に関係なく 20 nm の厚みのラメラを形成することが困難である。Figure 10 に示すように、ラメラ中に取り込まれることのない loop が端面に多数存在することになるため、核の端面が乱れてくることとなる。これが、 M_w の低い C-PE の核の折りたたみ面が乱れてくる原因である。一方、直線の傾き B は、C-PE の M_w の増加とともにやがて一定値に収斂していくものと考えられる。環状高分子の環員数が非常に大きくなった場合に、核の折りたたみ面の様子が環状と直鎖状高分子の間に有意な差があるのかどうかは更なる検討が必要である。

3.2.2 M_w のほぼ等しい C-PE と L-PE の G_0 の違いの理由

M_w のほぼ等しい C-PE (44 k) と L-PE (44 k) を比較すると、Figure 9 より、両者の直線の傾き B はほぼ等しいので、核の形態は同等であり、分子鎖の折りたたみ面の規則性は等しいと考えられる。これは、先述したように C-PE の M_w が増加したことによるトポロジカルな拘束が減少したためといえる。一方、 G_0 を比較すると、L-PE (44 k) の G_0 は C-PE (44 k) のそれより大きいことがわかった。一次核生成においては、結び目絡み合いのない C-PE の I_0 は L-PE のそれよりも大きかったが、結

晶成長(二次核生成)ではその関係が逆転していることとなった。このことから、結晶成長においては結び目絡み合いが核生成を抑制する効果以外の結晶成長抑制効果が存在していると考えられる。その可能性の一つとして、奥居らが指摘しているような下地結晶面に対する分子鎖の吸着様式の違いを考えることができる⁹⁾。Figure 11はC-PEとL-PEの下地結晶面に対する吸着様式の違いを模式的に表したものである。L-PEでは、C-PEのようなトポロジカルな拘束が存在しないために、これまで広く受け入れられているように、下地結晶面に対して一層吸着しながらステムを形成し、それが折りたたみながら下地結晶面を覆い尽くし結晶面が前進していくような沿面成長をする。しかしながら、C-PEがL-PEと同様な一層吸着様式で結晶成長すると仮定した場合、C-PEとL-PEで核の折りたたみ面の規則性をまったく同一にすることは非常に困難である。この矛盾を解決するためには、C-PEが下地結晶面に対して二層吸着し、その二層が同時に折りたたみられることで下地結晶面を覆い尽くす過程を考えればよい。この二層吸着による分子鎖の折りたたみ過程は非常にポテンシャル障壁が高いことが予想され、C-PEが結び目絡み合いをもたないことによる絡み合いの解消、分子鎖の結晶格子への引きずり込みや滑り拡散の容易さを打ち消してしまう以上の効果をもち、全体としてC-PE (44 k)の G_0 は、L-PE (44 k)のそれに比べて非常に小さくなっているものと推察される。

4 結 論

C-PEの M_w が小さくなるほど、核の折りたたみ面が乱れてくることがわかった。これは、C-PEの M_w が小さくなるほど、環状高分子特有のトポロジカルな拘束が大きくなるためであると考えられた。C-PEではトポロジカルな拘束が存在するために、結晶成長における下地結晶面への吸着様式がL-PEとは異なり、C-PEが結び目絡み合いをもたないことによる結晶成長の有利さを解

消する以上にC-PEの結晶成長を抑制している可能性が指摘できた。

文 献

- 1) M. Hikosaka, K. Watanabe, K. Okada, and S. Yamazaki, *Adv. Polym. Sci.*, **191**, 137 (2005).
- 2) J. Rault, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **13**, 57 (1986).
- 3) S. Yamazaki, M. Hikosaka, A. Toda, I. Wataoka, and F. Gu, *Polymer*, **43**, 6585 (2002).
- 4) S. Yamazaki, F. Gu, K. Watanabe, K. Okada, A. Toda, and M. Hikosaka, *Polymer*, **47**, 6422 (2006).
- 5) M. Psarski, E. Piorkowska, and A. Galeski, *Macromolecules*, **33**, 916 (2000).
- 6) M. Hikosaka, *Polymer*, **28**, 1257 (1987).
- 7) M. Hikosaka, *Polymer*, **31**, 458 (1990).
- 8) Y. Tezuka, T. Ohtsuka, K. Adachi, R. Komiya, N. Ohno, and N. Okui, *Macromol. Rapid Commun.*, **29**, 1237 (2008).
- 9) N. Okui, N. Ohno, S. Umemoto, and Y. Tezuka, *Bussei Kenkyu*, **92**, 51 (2009).
- 10) M. E. Córdova, A. T. Lorenzo, A. J. Müller, J. N. Hoskins, and S. M. Grayson, *Macromolecules*, **44**, 1742 (2011).
- 11) K. Schäler, E. Ostas, K. Schröter, T. Thurn-Albrecht, W. H. Binder, and K. Saalwächter, *Macromolecules*, **44**, 2743 (2011).
- 12) S. Yamazaki, S. Ida, and K. Kimura, *Bussei Kenkyu*, **92**, 47 (2009).
- 13) S. K. Ghosh, M. Hikosaka, A. Toda, S. Yamazaki, and Koji Yamada, *Macromolecules*, **35**, 6985 (2002).
- 14) D. Turnbull, J. C. Fisher, *J. Chem. Phys.*, **17**, 71 (1949).
- 15) F. P. Price, "Nucleation in Polymer Crystallization, in Nucleation," Chapter 8, A. C. Zettlemoyer ed., Marcel Dekker, inc., New York (1969).
- 16) J. D. Hoffman, L. J. Frolen, G. S. Ross, and J. I. Lauritzen Jr., *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **79A**, 671 (1975).
- 17) P. Corradini, V. Petraccone, and G. Allegra, *Macromolecules*, **4**, 770 (1971).
- 18) C. W. Bielawski, D. Benitez, and R. H. Grubbs, *Science*, **297**, 2041 (2002).
- 19) S. F. Hahn, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **30**, 397 (1992).
- 20) B. Wunderlich and G. Czornyj, *Macromolecules*, **10**, 906 (1977).
- 21) M. L. Mansfield, *Polymer*, **29**, 1755 (1988).
- 22) M. Okada, M. Nishi, M. Takahashi, H. Matsuda, A. Toda, and M. Hikosaka, *Polymer*, **39**, 4535 (1998).

Effects of Topological Constraint and Knot Entanglement on the Crystal Growth of Polymers Proved by Growth Rate of Spherulite of Cyclic Polyethylene

Tsunaki KITAHARA^{*1}, Shinichi YAMAZAKI^{*1}, and Kunio KIMURA^{*1}

^{*1}*Graduate School of Environmental Science, Okayama University (3-1-1 Tsushima-Naka, Kita-ku, Okayama 700-8530, Japan)*

In order to clarify the effects of entanglement species on nucleation of polymers, we studied the growth rate of spherulite G of cyclic and linear polyethylenes (C-PE and L-PE) from the melt as a function of degree of supercooling ΔT by means of polarizing optical microscope. We prepared several C-PEs with different weight average molecular weights $M_w = 9300, 43600$ and 86500 , and L-PE with $M_w = 44000$. G of all the sample were obeyed the equation, $G = G_0 \exp(-B/\Delta T)$. B of C-PE gradually increased with increasing M_w . B is proportional to the surface free energy of the end surface of the nucleus, and this indicates that the regularity of folding surface increased with increasing M_w . We consider that topological constraint of cyclic polymer becomes large with decreasing M_w of the cyclic polymer. On the other hand, for C-PE and L-PE having almost the same $M_w (= 44 \text{ k})$, G_0 of C-PE is much less than that of L-PE. Due to the topological constraint of cyclic polymer, we speculated that the adsorption mode on the crystal surface of C-PE is different than that of L-PE.

KEY WORDS Entanglement / Topology / Polyethylene / Cyclic Polymer / Spherulite / Growth Rate /

(Received June 1, 2011; Accepted August 10, 2011)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **68**, 694—701 (2011)]

©2011, The Society of Polymer Science, Japan