

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97107180

※ 申請日期： 97.2.29

※IPC 分類：C08F 110/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

高分子結晶體 / POLYMER CRYSTALS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立大學法人廣島大學 / HIROSHIMA UNIVERSITY

代表人：(中文/英文) 淺原 利正

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國廣島縣東廣島市鏡山一丁目3番2號 / 3-2, Kagamiyama 1-chome,
Higashi-Hiroshima-shi, Hiroshima 739-8511 JAPAN

國 籍：(中文/英文) 日本 / JP

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 彥坂 正道 / HIKOSAKA, MASAMICHI

2. 渡邊 香織 / WATANABE, KAORI

3. 岡田 聖香 / OKADA, KIYOKA

國 籍：(中文/英文) 1. 日本 / JP 2. 日本 / JP 3. 日本 / JP

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本 / JP ; 2007/3/2 ; JP2007-053483
2. 日本 / JP ; 2007/8/31 ; JP2007-226983

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於機械強度、耐熱性、透明性等特性優異的高分子結晶體。

【先前技術】

以聚乙烯(以下稱為「PE」)、聚丙烯(以下稱為「PP」)、聚苯乙烯(以下稱為「PS」)或聚氯乙烯(以下稱為「PVC」)等為首之所謂「泛用塑膠」不僅極為廉價，為 100 日圓以下/kg，而且成形成容易，與金屬及陶瓷相比較，重量為其數分之一，較為輕量，因此經常作為袋子或各種包裝、各種容器、座席類等各種生活用品材料或汽車、電燈等工業零件或日用品、雜貨用品等之材料而加以利用。

但是，就現況言，該泛用塑膠係有機械強度不充分且耐熱性低等之缺點。因此，由於上述泛用塑膠並不具有對於用在汽車等機械製品或電氣・電子・資訊製品為首的各種工業製品的材料所要求的充分特性，因而使其適用範圍多受限制。例如 PE，其軟化溫度一般為 90℃ 左右。而且即使為耐熱性較高的 PP，一般在 130℃ 以下會軟化。而且相較於聚碳酸酯(以下稱為「PC」)、聚對苯二甲酸乙二酯(以下稱為「PET」)或 PS 等，PP 的透明性較不足夠，因此有無法作為光學用材料、瓶子或透明容器而加以使用的缺點。

另一方面，PET、PC、含氟樹脂(鐵氟龍(註冊商標)等)或尼龍、聚甲基戊烯、聚甲醛、丙烯酸樹脂等所謂的

「工程塑膠」的機械強度、耐熱性或透明性佳，一般在 150°C 不會軟化。因此，工程塑膠被作為以汽車或機械製品及電氣製品等等需要高性能的各種工業製品用材料或光學用材料加以利用。但是工程塑膠極為昂貴，其價格為數百日圓/kg~數千日圓/kg，以及單體回收較為困難甚或不能回收，因此工程塑膠具有對環境負荷極大等嚴重缺點。

因此，若藉由大幅改善泛用塑膠的機械強度、耐熱性、及透明性等材料特性，而使該泛用塑膠可替代工程塑膠，甚至可替代金屬材料而加以利用，可大幅降低高分子或金屬製之各種工業製品及生活用品的成本，並藉由輕量化，可大幅節能並提升操作性。例如，PET 在目前係作為以清涼飲料等等的瓶子而加以利用，若可將 PET 置換成 PP，即可大幅降低瓶子的成本。此外，PET 雖可進行單體回收，但並不容易，因此使用完畢的 PET 瓶子在裁剪之後，以衣料用等纖維或軟片等低品質的用途再次利用 1、2 次之後即予以廢棄。然而，PP 由於進行單體回收容易，可實現完全回收，故具有抑制石油等石化燃料的消耗及降低產生二氧化碳 (CO₂) 的優點。

如上所述，為了提升泛用塑膠的機械強度、耐熱性、及透明性等特性以利用泛用塑膠來替代工程塑膠或金屬，因此需要製作一種結晶比例（結晶度）顯著提高之 PP 或 PE 結晶度甚至是僅由幾乎不含有 PP 或 PE 之非晶質的結晶所構成的結晶體。特別是，與 PE 相比較，由於 PP 具有機械強度較高，而且耐熱性亦較高的優點，因此備受期待，

而為維持數%之高年產增加率的重要高分子。

就此提升高分子之結晶性的方法而言，已知的為一種以降低高分子熔液冷卻速度的方法。但在該方法中，不僅結晶度的增加不充分完全，還具有製品的生產性明顯降低、或結晶粒徑粗大而使機械強度降低的缺點。此外就其他方法而言，現提出一種在高壓下將高分子熔液冷卻而使結晶度增大的方法。但是，該方法必須將高分子熔液加壓至數百氣壓以上，在理論上雖為可行，但除了難以在工業規模生產時設計製造裝置外，生產成本亦會變高。因此，上述方法在現實中難以實現。此外，另有一種已知提升高分子結晶性的方法，乃為將成核劑添加在高分子熔液的方法。但以現行的該方法，具有：(a)無法避免混入有雜質的成核劑，(b)結晶度的增加並不充分，而由於成核劑明顯比樹脂更加昂貴，因而成本上升等缺點。因此，作為泛用塑膠等之高分子，使其結晶度躍進式提升、以及生產高分子結晶體的方法在目前並未完成。

但是，根據目前為止的眾多研究可知，藉由使熔液中的分子鏈呈無秩序形態（例如線團狀（無規線團（random coil）））存在的高分子熔液（稱為「等向熔液」）於剪力流場中結晶化，會有沿著流動而配向之數 μm 粗，具細纖維狀特徵的結晶形態（shish）、及為其穿透之十 nm 厚的薄板狀結晶與非結晶形成三明治狀疊層的形態(kebab)稀疏地產生於熔液中（參照非專利文獻 1）。上述狀態稱為「shish-kebab（意指烤羊肉串=烤肉的”竹籤”及肉）」。

shish-kebab 產生初期係僅有 shish 稀疏地產生。shish 的構造係分子鏈伸展而予以結晶化的「展延結晶 (Extended chain crystal: ECC)」(參照非專利文獻 5)，kebab 之結晶部分的構造係分子鏈在薄板狀結晶的表面折疊的「摺鏈結晶 (Folded chain crystal: FCC)」。shish-kebab 的分子論產生機制因並沒有根據以速度論研究為基礎的研究例，而不明朗。摺鏈結晶係在聚合物結晶最廣為見到的薄板狀結晶(稱為片狀結晶)。此外，對金屬模具進行射出成形時，在表面形成被稱為"skin"之數百 μm 厚之較薄的結晶性被膜、及在其內部形成被稱為 core 之摺鏈結晶與非結晶的「疊層構造(稱為疊層片狀構造)」的集合體的現象已廣為人知(參照非專利文獻 6)。Skin 被認為係由 shish-kebab 而成，但是已確認 shish 僅稀疏地存在。skin 構造的產生機制因並沒有根據速度論研究為基礎的研究例，而尚未被清楚了解。

本發明人等係將 shish 的產生機制首次以速度論進行研究，因熔液中之一部分的分子鏈在異物界面中，與界面的「位相 (topology) 的相互作用」而伸長形成彼此以液晶方式具有配向秩序的熔液(稱為「配向熔液」或「Oriented melt」)，由此 shish 產生在熔液一部分的機制乃顯而易見(例如參照非專利文獻 2 及 3)。在此，所謂「位相 (topology) 的相互作用」係指「具 1 次元位相學(數學的位相幾何學)特徵之繩狀高分子鏈為了彼此相纏繞，而在流場中，高分子鏈彼此拉伸或互滑」的效果，此乃為眾所周知的高分子固有的相互作用。本發明人等為初次倡導高分子之位相學

結晶化機制理論，且解明了展延結晶與摺鏈結晶的起源。此理論被稱為「滑動擴散理論」，在世界上受到公認（參照非專利文獻 7）。

此外，本發明人等係由在高分子之低剪力應變速度 = $0.01 \sim 0.1 \text{ s}^{-1}$ 的剪力流動結晶化中發現並因此了解了「螺旋結晶(spiralite)」之產生機制，在實驗中初次驗證在剪力結晶化中，分子鏈在異物界面中伸長而發生配向熔液，而倡導成核及成長速度顯著加速之普遍機制（參照非專利文獻 4）。

因此，若可將高分子熔液全體形成為配向熔液，高分子的結晶化則明顯地容易發生，亦可說是提高了結晶度。在此，將已全體成為配向熔液之高分子熔液稱為「塊體的配向熔液」。此外，若可將高分子熔液全體在配向熔液之狀態下直接結晶化，則可期待生產出高分子之大部分分子鏈具配向構造的結晶體（將其稱為塊體的「高分子配向結晶體」）。此時，成核之促進更加明顯，由於在未添加核劑的情形下亦可在分子鏈間發生無數成核而成為「均勻成核」之急遽變化，因此可避免雜質混入，並且可將結晶尺寸形成為奈米級，而可期待獲得具有高透明性、且機械強度與耐熱性具躍進式增大的高分子。在此所謂「均勻成核」係指在廣為人知的古典成核理論中，在不借助核劑等異物的情形下，自發性進行成核的情形（參照非專利文獻 8）。相對於此，借助核劑等異物而在異物表面進行成核的情形係稱為「不均勻成核」。以往之所有物質中，塊體熔液的結晶

化乃為「不均勻成核」。

(非專利文獻 1)

A.Keller, M.J.Machin, J.Macromol.Sci., Phys., B2, 501
(1968)

(非專利文獻 2)

S. Yamazaki, M.Hikosaka et al, Polymer, 46, 2005,
1675-1684.

(非專利文獻 3)

S. Yamazaki, M.Hikosaka et al, Polymer, 46, 2005,
1685-1692.

(非專利文獻 4)

K.Watanabe et al, Macromolecules 39(4), 2006,
1515-1524.

(非專利文獻 5)

B. Wunderlich, T. Arakawa, J. Polym. Sci., 2,
3697-3706(1964)

(非專利文獻 6)

藤山 光美、「聚丙烯射出成形物之 skin 層的構造」、
高分子論文集,32(7), PP411-417(1975)

(非專利文獻 7)

M.Hikosaka, Polymer 1987 28 1257-1264

(非專利文獻 8)

W.B.Hillig, Acta Metallurgica, 14, 1966, 1868-1869

【發明內容】

如上所述，在現階段，尚未知在泛用塑膠等高分子中，結晶度躍進式提升的結晶體的生產方法，故以往並無法獲得其高分子結晶體。因此本發明的目的在提供一種機械強度、耐熱性、透明性等特性優異的高分子結晶體，尤其是在以 PP 等之泛用塑膠中，機械強度、耐熱性、透明性等特性優異的高分子結晶體。

其中，如上所述，理想上係將高分子熔液形成為塊體配向熔液，若在該配向熔液的狀態下使其結晶化，可期待取得塊體的高分子配向結晶體。在非專利文獻 2 及 3 中，記載有關在剪力流場中，其一部分可形成配向熔液的臨界應變速度（「臨界剪力應變速度 γ^* 」）的技術內容。但是，當以該臨界剪力應變速度以上的應變速度對高分子熔液施加剪力時，僅有異物界面附近極少一部分形成配向熔液，並無法調製出塊體的配向熔液（在此為滑移變形，亦即剪力流場中的臨界應變速度，另一方面，後述的 ε^* 係在伸長流場中的臨界應變速度）。 $\gamma^* = 0.3\text{s}^{-1}$ 左右，較之後述之 $\varepsilon^* = \text{數十 s}^{-1}$ 左右，小至有幾位數差異。因此，即使使用上述非專利文獻所記載的臨界剪力應變速度 γ^* 的資訊，亦無法獲得塊體的高分子配向結晶體。亦即，可伸長高分子熔液而形成為塊體配向熔液之用以決定臨界應變速度（「臨界拉伸應變速度」）的方法及手段尚未確立，此外即使可決定臨界拉伸應變速度，該臨界拉伸應變速度係依高分子種類、高分子的聚合度與分子量分布、以及纏繞密度、熔液溫度

等而異，而有必須按照高分子而逐次決定的問題。因此，如上所述生產塊體的高分子配向結晶體在現階段並無法進行。

本發明人等為解決上述課題經精心研究之結果，已獨立開發出可決定至目前為止難以決定的高分子熔液的臨界拉伸應變速度的 Compression 型結晶化裝置。若以上述裝置，可調製伸長高分子熔液塊體的配向熔液，最後使高分子的結晶度提升，最終可生產出塊體之高分子配向結晶體。藉由上述方法而得之高分子配向結晶體係機械強度、耐熱性、透明性等特性優異的高分子結晶體。亦即，本發明係藉由上述高分子配向結晶體之生產方法的確立而完成者。惟本發明並非限定於藉由上述方法而生產高分子配向結晶體。在此，本發明係包含以下發明。

關於本發明之高分子結晶體乃係包含高分子結晶的高分子結晶體，其特徵為滿足下述 (I) 及 (II) 之條件的高分子結晶體：

(I) 高分子結晶體的結晶度為 70% 以上；

(II) 上述結晶的尺寸為 300nm 以下。在此，上述高分子結晶體的結晶度可藉由例如廣角 X 光散射法 (WAXS 法)、密度法、熱測定法測定得出。此外上述結晶的尺寸則可藉由例如光學顯微鏡法、小角度 X 光散射法 (SAXS 法)、WAXS 法測定得出。

此外，由於數密度 $v (\mu\text{m}^{-3}) = \text{結晶尺寸 } D^{-3}$ ，因此本發明之高分子結晶體係包含高分子結晶的高分子結晶體，

其特徵為滿足下述 (I) 及 (III) 之條件的高分子結晶體：

(I) 高分子結晶體的結晶度為 70% 以上；

(III) 上述結晶的數密度為 $40\mu\text{m}^{-3}$ 以上。在此，上述高分子結晶體的結晶度係可藉由如廣角 X 光散射法 (WAXS 法)、密度法、熱測定法測定得出。此外，上述結晶的數密度係可由藉由光學顯微鏡法、小角度 X 光散射法 (SAXS 法)、WAXS 法所測定出的結晶尺寸予以算出。

上述高分子結晶體之結晶度極高，為 70% 以上 (較佳為 80% 以上，更佳為 90% 以上)，而且結晶尺寸極為微細，為 300nm 以下 (較佳為 100nm 以下，更佳為 50nm 以下)，結晶的數密度為高密度，為 $40\mu\text{m}^{-3}$ 以上 (較佳為 $10^3\mu\text{m}^{-3}$ 以上，更佳為 $10^4\mu\text{m}^{-3}$ 以上)。而且，上述高分子結晶體利用拉伸試驗法所測定出的拉伸強度為 0.18GPa 以上 (較佳為 0.2GPa 以上)，而且楊氏係數 (Young's modulus) 為 1GPa 以上 (較佳為 1.2GPa 以上)。而且上述高分子結晶體之以透射光強度測定法所測定出的透明性 (濁度 (Haze)、厚度 $10\mu\text{m}$) 為 0.25 以下 (較佳為 0.20 以下)。而且，當上述高分子結晶體為聚丙烯時，藉由使用光學顯微鏡的試驗片尺寸直讀法所測定出的耐熱溫度為 135°C 以上，較佳為 145°C 以上，更佳為 150°C 以上。因此，上述高分子結晶體的機械強度、耐熱性、透明性等特性極佳。

尚且，上述高分子係以泛用塑膠，特別是以聚丙烯為佳。由於泛用塑膠較為廉價，因此藉由對其賦予高機械強度等物性，而作為金屬等之替代物加以利用，其意義極大。

而且，由於 PP 可單體回收，因此形成極為適合環保的材料。

此外，上述高分子結晶體最好係以臨界拉伸應變速度以上的應變速度將高分子熔液伸長，且藉由包含將該高分子熔液形成為配向熔液狀態的配向熔液化步驟、以及一面將該高分子熔液維持配向熔液狀態，一面予以結晶化步驟的生產方法所生產的高分子結晶體。

此外，上述生產方法亦可包含以決定高分子熔液之臨界拉伸應變速度之臨界拉伸應變速度決定步驟的方法。在此，上述臨界拉伸應變速度決定步驟亦可為以透明板夾持半徑 x_0 及厚度 $2z_0$ 之碟片狀高分子熔液，將該高分子熔液冷卻形成為過冷卻狀態，藉由透明板將該高分子熔液以一定速度 v 朝厚度方向壓碎，量測該高分子熔液成為配向結晶之臨界點半徑 x^* ，由 $\varepsilon^* = \alpha x^{*2}$ ，其中 $\alpha = v / (2x_0^2 z_0)$ 之式中，計算出臨界拉伸應變速度 ε^* 的步驟。亦可為由量測該高分子熔液成為配向結晶之臨界點的厚度 $2z^*$ ， $\varepsilon^* = (v / 2) z^{*-1}$ 之式中計算出臨界拉伸應變速度 ε^* 的步驟。

此外，上述臨界拉伸應變速度決定步驟亦可利用透明板包夾中心距離 x'_0 及厚度 $2z_0$ 、且寬度一定之板狀高分子熔液，將該高分子熔液冷卻形成為過冷卻狀態，藉由透明板將該高分子熔液以一定速度 v 朝厚度方向壓碎，量測該高分子熔液成為配向結晶之臨界點中心距離 x'^* ，由 $\varepsilon^* = \alpha x'^*$ ，其中 $\alpha = v / (x'_0 z_0)$ 的式中計算出臨界拉伸應變速度 ε^* 為特徵的步驟。

根據上述生產方法，藉由以臨界拉伸應變速度以上的

應變速度使高分子熔液伸長，高分子熔液形成塊體的配向熔液，若使該高分子熔液在該配向熔液的狀態下結晶化，可取得高分子之塊體的配向結晶體（亦稱為「高分子配向結晶體」），而容易獲得所希望的高分子結晶體。在此，上述高分子熔液為平衡熔點以下的過冷卻狀態的高分子熔液，或為平衡熔點以上的高分子熔液均可。在此所謂平衡熔點係指熱力學的熔點。

此外，關於本發明之高分子結晶體藉由上述生產方法生產高分子結晶體時，上述高分子熔液以泛用塑膠熔液，特別是以聚丙烯熔液為佳。尤其以整規聚丙烯熔液之上述高分子熔液為更佳。

根據上述生產方法，可取得泛用塑膠的高分子配向結晶體，甚至可取得聚丙烯的高分子配向結晶體。上述泛用塑膠的高分子配向結晶體、以及聚丙烯的高分子配向結晶體由於耐熱性、機械強度等特性提升，而且結晶分子的尺寸為奈米級（nanometer order），因此透明性高。在此「機械強度」意指斷裂強度、剛性及韌性等綜合性強度。而且若為甲基朝同一方向排列的整規聚丙烯，由於更進一步提升結晶性，使上述物性的提升較為顯著，可說較為理想。故至目前為止基於機械強度或耐熱性等不充分等理由而無法適用於汽車及電氣製品等等各種工業零件之以聚丙烯為首等等的泛用塑膠因而得以適用，且有大幅降低該等工業零件成本的效果。而且，如前所述，由於PP單體回收容易，因此可使石化燃料的使用量減少，而對於減少CO₂的世界

課題有所貢獻。

而且，本發明亦包含上述高分子結晶體之成形體、押出成形體、射出成形體、吹氣成形體。此外在本發明中，上述高分子結晶體亦可為纖維狀。

本發明之其他目的、特徵、及優點可藉由以下所示之記載充分瞭解。此外，本發明的優點可參照所附圖示之以下說明而明白。

【實施方式】

以下就本發明實施形態之一加以說明。但是，本發明並非限定於此，可利用在所記述之範圍內進行各種變形的態樣而予以實施。

<1.關於本發明之高分子結晶體>

關於本發明之高分子結晶體係含有高分子結晶的高分子結晶體，其特徵為滿足下述 (I) 及 (II) 的條件：

(I) 高分子結晶體的結晶度為 70% 以上；

(II) 上述結晶的尺寸為 300nm 以下。

如前所述，由於數密度 $v (\mu\text{m}^{-3}) = \text{結晶尺寸 } D^{-3}$ ，因此本發明之高分子結晶體係含有高分子結晶的高分子結晶體，其特徵為滿足下述 (I) 及 (III) 的條件：

(I) 高分子結晶體的結晶度為 70% 以上；

(III) 上述結晶的數密度為 $40\mu\text{m}^{-3}$ 以上。

上述高分子並非特別予以限定，可為聚乙烯 (PE)、聚

丙烯 (PP)、聚苯乙烯 (PS) 等所謂的泛用塑膠，亦可為聚對苯二甲酸乙二酯 (PET)、尼龍、鐵氟龍 (註冊商標) 等含氟樹脂等所謂的工程塑膠。若可藉由改善廉價的泛用塑膠的機械性質、耐熱性、透明性等特性而作為工程塑膠的替代品加以利用，則可大幅刪減樹脂製之工業零件等的成本，因此以泛用塑膠適用於本發明之生產方法為佳。此外，泛用塑膠中，PP 與其他泛用性塑膠相比較，具有耐熱性高且機械強度高之較佳特性，故以 PP 為佳。此外，在 PP 之中，以整規聚丙烯 (以下酌情稱為「iPP」) 尤佳。因整規聚丙烯由於甲基具有在同一方向予以排列的構造，因此結晶性佳，而易於獲得高分子配向結晶體之故。此外所得之高分子配向結晶體之結晶的尺寸與一般的 PP 相比，可取得較易形成微細，透明性更高之高分子配向結晶體。

關於本發明之高分子結晶體可為含有高分子結晶者，亦可含有非晶質 (amorphous) 而非僅有結晶者。此外，並非以其限定本發明之高分子結晶體，但尤其以未含有作為雜質之核劑等之態樣 (換言之為「核劑無添加高分子結晶體」) 為佳。本發明之高分子結晶體係產生均勻成核，因此即使未含有核劑，亦形成具有優異機械強度的高分子結晶體。由於未含有核劑，可避免因使用比高分子樹脂明顯昂貴的核劑而導致成本上升。在此，「核劑」係指成為結晶形成之核的物質，以增加結晶度為目的所添加的物質的總稱。

此外，本發明之高分子結晶體可為由單一高分子所構成者，亦可為由複數種高分子的混合物所構成者。例如，

可適當組合 PP、PE、聚丁烯-1 等。藉由組合複數種高分子，可由其他高分子彌補一高分子在物性上的缺點。高分子的混合比率亦可按照目的而適當設定。

此外，就關於本發明之高分子結晶體態樣之一而言，其結晶度為 70% 以上，以 80% 以上為佳，以 90% 以上為更佳。在此「高分子結晶體之結晶度」係指在分子結晶體(亦即高分子固體)中所含結晶的比例。高分子結晶體的結晶度係可藉由廣角 X 光散射法 (WAXS 法)、密度法、熱測定法等周知之方法予以測定。例如可藉由使用水與乙醇的密度法，來決定結晶度 (參照 L.E.Alexander 著，「高分子之 X 線繞射 (上)」，化學同人，1973，p.171)。高分子結晶體的結晶度 χ_c 係以下式求得。

【數 1】

$$\chi_c = \frac{\rho_c}{\rho} \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right)$$

上式中 ρ 係表示取樣之結晶密度， ρ_a 係表示非晶密度， ρ_c 係表示結晶密度。而且 ρ_a 及 ρ_c 係可利用文獻值 (參照 Qirk R.P. and Alsamarriaie M.A.A.，Awiley-interscience publication, New York, Polymer Handbook, 1989，p.V/24)。例如根據 Polymer Handbook，iPP 的結晶密度及非結晶密度係分別為 $\rho_a = 0.855$ (g/cm³) 及 $\rho_c = 0.936$ (g/cm³)。

藉由廣角 X 光散射法 (WAXS 法) 進行高分子結晶體之結晶度測定若按照實施例 2 所記載的方法來實施即可。

而且，藉由熱測定法進行之高分子結晶體之結晶度測定係可依據「新高分子實驗學 8 高分子之物性 (1) 熱・力學性質，高分子學會編，p.45-213，共立出版股份有限公司，1997 年」的記載予以測定。熱測定法係可使用例如示差掃描熱量測定 (DSC) 裝置來進行。結晶度 χ_c 係以下式求得。

$$(式) \quad \chi_c (\%) = \Delta H_m \div \Delta H_m^0 \times 100$$

上式中 ΔH_m 係表示以 DSC 裝置實測所得之取樣的融解熱， ΔH_m^0 係表示平衡融解熱。 ΔH_m^0 可利用文獻值 (參照 Kirk R.P. and Alsamarriaie M.A.A., Awiley-interscience publication, New York, Polymer Handbook, 1989, p.V/23)。根據例如 Polymer Handbook，若為 iPP，則 $\Delta H_m^0 = 8.7$ (kJ/mol)。

此外，就關於本發明之高分子結晶體態樣之一而言，高分子結晶體所含結晶的尺寸 D 為 300nm 以下，以 100nm 以下為佳，以 50nm 以下為較佳，以 30nm 以下為更佳，以 20nm 以下為尤佳。上述結晶尺寸 D 係可藉由周知的例如光學顯微鏡法、小角度 X 光散射法 (SAXS 法)、廣角 X 光散射法 (WAXS 法) 予以測定。

光學顯微鏡法係可依據「高分子素材之偏光顯微鏡入門，粟屋裕，AGNE 技術中心，1-255 頁，2001 年」的記載來進行。例如，藉由使用經物鏡測微計予以校正後的尺標 (scale)，可測定出結晶的尺寸。

X 光散射法係可藉由例如小角度 X 光散射法 (SAXS

法)、廣角 X 光散射法 (WAXS 法) 來進行。可進行 X 光散射法的實驗設施可列舉如 (財) 高亮度光科學研究中心 (JASRI) SPring-8、光束 BL40B2、高能量加速器研究機構 (KEK) 的 Photon Factory (PF)、光束 BL10C 等。此外, 在進行檢測時所使用的 X 線的波長(λ)可列舉如 $\lambda=0.072\text{nm}$ 或 $\lambda=0.15\text{nm}$ 。以檢測器而言, 係可利用影像板 (Imaging Plate) 或位置敏感檢測器 (PSPC) 等。

而且, SAXS 法中之散射向量 (q) 一小角度 X 線散射強度 (I_x) 曲線的 1 次峰值係相當於平均尺寸 D 的微結晶隨機彼此塞擠時之微結晶間最近接距離 (= 結晶尺寸 D) (參考文獻: A.Guinier 著, 「X 線結晶學的理論與實際」, 理學電機 (股), p513, 1967), 因此結晶尺寸 D 可由 Bragg 式求得。

$$\text{Bragg 式: } D = 2\pi/q$$

此外, 就關於本發明之高分子結晶體態樣之一而言, 高分子結晶體所含結晶之上述結晶的數密度 v 為 $40\mu\text{m}^{-3}$ 以上, 以 $10^3\mu\text{m}^{-3}$ 以上為佳, 以 $10^4\mu\text{m}^{-3}$ 以上為更佳, 以 $10^5\mu\text{m}^{-3}$ 以上為特佳。上述數密度 v 可藉由下式求出。

$$\text{(式) } \text{數密度 } v (\mu\text{m}^{-3}) = \text{結晶尺寸 } D^{-3}$$

根據 Hall-Petch's law (參考文獻: 奈米材料光學大系, 第 2 卷, 奈米金屬, Fuji Techno System, 2005 年, 20 頁) 可知, 結晶的強度係與結晶尺寸 D 之平方根的倒數成正比增加, 因此本發明之高分子結晶體的強度明顯提升乃可輕易理解。例如結晶尺寸 D 為 $1\mu\text{m}$ 至 10nm 時, 形成 $\sqrt{100}$

= 10 倍的強度。

此外，藉由 WAXS 法所進行之高分子結晶體之結晶尺寸 D 的測定由於因散射向量 (q)—廣角 X 光散射強度 (I_x) 曲線之結晶面所造成之反射的半值寬度 w 相當於平均尺寸 D 之結晶中的區域大小 (Domain Size) (亦稱為相干尺寸 (coherent size)) (D') (參考文獻：X 線結晶學 (下)，仁田勇，丸善股份有限公司，1961 年，p.513)，因此由以下所示之半值寬度 w 的解析可求得。區域尺寸 D' 係藉由使用以下所示謝樂公式 (Scherrer formula) 而求得。

$$\text{謝樂公式： } D' = 0.9\lambda \div w \cos\theta$$

上式中 θ 係表示散射角的半數值。通常係視為 $D = D'$ 而求得平均尺寸 D 。

關於本發明之上述高分子結晶體以拉伸試驗法所測定出的拉伸強度為 0.18GPa 以上 (以 0.2GPa 以上為佳)，而且楊氏係數為 1GPa 以上 (最好為 1.2GPa 以上)。拉伸試驗法係可藉由利用拉伸試驗機拉伸試驗片而予以實施。用於測定的拉伸試驗機係島津製精密萬能試驗機 (Autograph AG-1kNIS)，並使用縱 2mm、橫 0.5mm、厚度 15 μ m 之尺寸的試驗片。關於拉伸試驗的詳情，係參照後述實施例的說明。

此外，楊氏係數 (Young's modulus，縱彈性係數) 係在彈性範圍內相對於應力決定應變值的常數。

$$[\text{應變 } \varepsilon] = [\text{應力 } \sigma] / [\text{楊氏係數 } E] \text{ (虎克定律 (Hooke's Law))}$$

楊氏係數係可由應變量相對於單向的拉伸或壓縮應力的方向的關係求得，相當於以縱軸為應力、橫軸為應變之應力應變曲線之直線部的斜率。關於楊氏係數計算方法的詳情，係參照後述實施例的說明。尚且，拉伸強度、楊氏係數的測定係以 22°C 予以測定。

此外，關於本發明之高分子結晶體中，利用發明人等所設計的透射光強度測定法所測定出之厚度 10 μ m 之試驗片的透明性（濁度、厚度 10 μ m）為 0.25 以下（最好為 0.2 以下）。其中，於本發明之說明中，「透明性（濁度、厚度 10 μ m）」係意指「使用厚度 10 μ m 的試驗片所測定出的濁度」。透射光強度測定法係藉由測定透過試驗片之透射光的光量而予以實施。在透射光強度測定法中係可適用例如具備以鹵素燈作為白色光光源的光學顯微鏡（OLYMPUS（股）製 BX51N-33P）、CCD 攝影機（SONY（股）製 3CCD VIDEO 攝影機 DXC-9000）、可將光量定量的畫像解析軟體（Media Cybernetics 公司製，Image-Pro PLUS）的裝置。而作為測定光的白色光如能以以直徑 1mm 的圓形入射至試驗片較佳。

當關於本發明之高分子結晶體為聚丙烯時，藉由使用光學顯微鏡之試驗片尺寸直讀法所測定出的耐熱溫度為 135°C 以上，以 145°C 以上為佳，以 150°C 以上為更佳。上述試驗片尺寸直讀法係本發明人等獨立設計的方法，耐熱溫度的測定係可按照以下記載的方法予以測定。用於測定的裝置係具有 CCD 攝影機的光學顯微鏡（OLYMPUS 光學

股份有限公司製，BHS-751-P)、及熱載台 (hot stage) (Linkam 公司製，L-600A)，試驗片的尺寸使用縱 1mm、橫 1mm、厚度 15 μ m 的試驗片。將試驗片以升溫速度 1K/分加熱，此時將試驗片於縱向或橫向收縮 2%時的溫度設為耐熱溫度。關於試驗片尺寸直讀法的詳情，參照後述之實施例的說明。

<2.關於本發明之高分子結晶體之生產方法>

在以下說明中，以本發明之高分子結晶體之生產方法之一例而言，係列舉本發明人等獨立開發之高分子配向結晶體的生產方法而加以說明，惟本發明並非限定於此。

使高分子之配向熔液維持配向熔液之狀態下予以結晶化，藉此使配向熔液所含分子鏈彼此相結合而未借助異物的情形下使成核及成長顯著加速發生，以產生該高分子配向結晶體。

通常在高分子的熔液（稱為「高分子熔液」）中存在的高分子的分子鏈係以無秩序且等向性的形態（例如線團狀（無規線團））存在。如此狀態的高分子熔液稱為「等向熔液」或「Isotropic melt」。當對於該等向熔液施加剪力、伸長等外場（external field）時，雖使高分子的分子鏈伸長，但是基於熱力學法則，會產生熵緩和，而使分子鏈恢復成原本之無秩序狀態。當施加某一定之應變速度以上的外場時，會克服分子鏈恢復成原本之無秩序狀態的熵緩和，而成為分子鏈具有高配向秩序的熔液（稱為「配向熔液」或

「Oriented melt」)。如此可克服熵緩和，高分子的等向熔液形成為配向熔液的應變速度稱為「臨界應變速度」。而特別將可伸長高分子熔液而形成為塊體之配向熔液的臨界應變速度稱為「臨界拉伸應變速度」。

因此，為了生產塊體的高分子配向結晶體，首先必須將高分子熔液以臨界拉伸應變速度以上的應變速度予以伸長。但是至目前為止，決定該臨界拉伸應變速度的方法及手段尚未確立。以下說明包含高分子配向結晶體之生產方法理想之可決定高分子熔液之臨界拉伸應變速度的「臨界拉伸應變速度決定步驟」。此外，高分子配向結晶體之生產方法中，包含該「臨界拉伸應變速度決定步驟」的態樣，或不包含的態樣均可。

(2-1：臨界拉伸應變速度決定步驟)

本發明人等係獨立開發出可決定臨界拉伸應變速度的 Compression 型結晶化裝置（以下酌情稱為「結晶化裝置」）。藉由該結晶化裝置，可利用光學顯微鏡直接觀察高分子熔液的伸長結晶化。第一圖之概略圖說明該結晶化裝置之構成。該結晶化裝置 10 係由一對透明板（上部透明板 1 及下部透明板 2）所構成，該透明板係可藉由溫度控制手段（未圖示）而控制所希望的溫度。透明板之透明性若具有可利用光學顯微鏡觀察以該透明板所包夾之高分子取樣之程度的板狀體，則關於構成該透明板的素材，即無特別限定。但是，透明板由於必須包夾高溫的高分子熔液，因

此以耐熱性高的素材為佳，例如，以玻璃製、石英製、藍寶石、鑽石為佳。此外，透明板的表面以平面為佳。

接著使用該結晶化裝置 10，說明決定高分子熔液之臨界拉伸應變速度的方法。首先，在下部透明板 2 之上載置碟狀的高分子熔液（取樣）3'，再利用上部透明板 1 及下部透明板 2 包夾該取樣，然後設定偏光顯微鏡，而直接觀察結晶化過程。接著，將取樣進行急冷（冷卻速度： $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上），將高分子熔液（取樣）形成一定的溫度（結晶化溫度），而保持在過冷卻狀態（例如若為聚丙烯，過冷卻度為 $\Delta T: 20\text{K}$ 以上）。接著藉由使上部透明板 1 朝向下部透明板 2 側以一定速度（速度： $0\sim 70\text{mm}/\text{s}$ 以上）移動，而將高分子熔液（取樣）3' 朝向厚度方向以一定速度壓碎（此時，亦可使下部透明板 2 側朝上部透明板 1 移動）。經結晶化之高分子熔液（取樣）3 中，高分子熔液是否形成為配向熔液且形成為高分子配向結晶體可為之判斷，例如測定上述結晶尺寸 D ，若其為 300nm 以下，即可判斷已形成為高分子配向結晶體，若超過 300nm ，則可判斷尚未形成為高分子配向結晶體。換言之，藉由結晶尺寸 D 的研究結果，決定高分子熔液成為配向結晶的臨界點。

使用第一圖，進一步具體說明決定高分子熔液之臨界拉伸應變速度的方法。第一圖中以虛線表示的高分子熔液 3' 係表示在透明板（上部透明板 1 及下部透明板 2）被壓碎前的高分子熔液。另一方面，在該圖中，以實線表示的高分子熔液 3 係表示在透明板（上部透明板 1 及下部透明板

2) 被壓碎後的高分子熔液。其中，該圖中，以虛線表示的上部透明板 1' 係表示在破壞高分子取樣 3' 之前的上部透明板及其位置。此外，以該圖中「0」表示碟片狀之高分子取樣的中心點。

尚且，將由下部透明板 2 朝向上部透明板 1 的方向設為厚度方向（第一圖中的 z 軸方向），而關於上部透明板 1 與下部透明板 2 所包夾之碟片狀高分子熔液 3，則將兩透明板間的距離設為碟片狀之高分子熔液的厚度。此外，將高分子熔液 3 所構成的碟片、亦即自圓盤中心的距離設為半徑。

被壓碎前的高分子熔液 3' 係（半徑、厚度）= $(x_0, 2z_0)$ ，當將該高分子熔液 3' 以一定速度 v 壓碎時之拉伸應變速度 $\varepsilon(x)$ 可定義為：

$$\varepsilon(x) = (dx/dt) / x \cdots (1)$$

。但在時間 t 中，高分子熔液 3 係設為（半徑、厚度）= $(x, 2z)$ 。

根據式 (1)、 $v = dz/dt \cdots (2)$ 、及體積保存： $\pi x^2 z = \pi x_0^2 z_0 \cdots (3)$ ，

$$\varepsilon(x) \text{ 為 } \varepsilon(x) = \alpha x^2 \cdots (4)。$$

其中 $\alpha = v / (2z_0 x_0^2)$ 。

由此，碟片狀之高分子熔液形成半徑 x 時之拉伸應變速度 $\varepsilon(x)$ 可藉由式 (4) 進行計算。

因此，使用該結晶化裝置並如上述所為，由結晶尺寸 D 的檢討結果可得出將高分子熔液形成為配向結晶之臨界

點 ($\lceil x^* \rceil$)，代入式 (4)，即可決定臨界點中的拉伸應變速度 $\varepsilon(x^*)$ 、亦即臨界拉伸應變速度 ε^* 。

此外根據上述 (1)、(2)、(3)， $\varepsilon(z)$ 為：

$$\varepsilon(z) = (v/2) z^{-1} \dots (5)$$

因此，碟片狀的高分子熔液形成厚度 $2z$ 時的拉伸應變速度 $\varepsilon(z)$ 係可藉由式 (5) 進行計算。

因此，使用該結晶化裝置並如上述所為，由結晶尺寸 D 的檢討結果可得出藉由將高分子熔液形成為配向結晶之臨界點 ($\lceil z^* \rceil$) 代入式 (5)，即可決定臨界點中的拉伸應變速度 $\varepsilon(z^*)$ 、亦即臨界拉伸應變速度 ε^* 。

尚且，於上述說明之 Compression 型結晶化裝置中，係在平板之下部透明板 2 上，以碟片狀載置高分子取樣而進行試驗，惟本發明並非限定於此，亦可使用板狀的高分子取樣，同樣地可決定臨界拉伸應變速度。將使用板狀的高分子取樣來決定臨界拉伸應變速度時所使用的 Compression 型結晶化裝置之一例顯示於第二圖。第二圖 (a) 係該結晶化裝置的側面圖，第二圖 (b) 係該結晶化裝置之上視圖。此外，關於與第一圖所示之 Compression 型結晶化裝置之共通的構件，則標註共通的元件符號，且省略其說明。第二圖所示之結晶化裝置係在下部透明板 2 上設置寬度方向之長度 ($2y_0$) 為一定的方形凹部。並將與該凹部相嵌合的凸部設在上部透明板 1 上。在前記凹部載置高分子熔液，而以前記凸部將該高分子熔液壓碎亦可。

尚且，將由下部透明板朝向上部透明板的方向設為厚

度方向（第二圖中的 z 軸方向），而上部透明板與下部透明板所包夾之板狀的高分子熔液，則將兩透明板間之距離設為板狀高分子熔液的厚度。而且，當以上部透明板與下部透明板壓碎時，將高分子熔液伸長方向設為長邊方向（第二圖中的 x 軸方向），將與該長邊方向及厚度方向呈正交的方向設為寬度方向（第二圖中的 y 軸方向）。此外，將自板狀之高分子熔液之長邊方向的中點，至該高分子熔液之長邊方向之一端為止的距離設為中心距離。

被壓碎前之高分子熔液 3' 為（中心距離、厚度）=（ x'_0 、 $2z_0$ ）。當將該高分子熔液 3' 以一定速度 v 壓碎時，被壓碎後的高分子熔液 3 為（中心距離、厚度）=（ x' 、 $2z$ ）。中心距離為 x' 時的拉伸應變速度 $\varepsilon(x')$ 可定義為

$$\varepsilon(x') = (dx'/dt) / x' \dots (1')$$

。但其中， t 為時間。

由式（1）、 $v = dz/dt \dots (2)$ 、及體積保存： $x'yz = x'_0y_0z_0 \dots (3')$ 、 $y = y_0$ ，

$$\varepsilon(x') \text{ 係 } \varepsilon(x') = \alpha x'^2 \dots (4')$$

但其中 $\alpha = v / (2x'_0{}^2z_0)$ 。

由此，當板狀高分子熔液的中心距離為 x' 時之拉伸應變速度 $\varepsilon(x')$ 可藉由式（4'）進行計算。

因此，如上述所為，可得出高分子熔液形成為配向結晶的臨界點中心距離（「 x'^* 」）且代入式（4'），可決定臨界點中的拉伸應變速度 $\varepsilon(x'^*)$ ，亦即臨界拉伸應變速度 ε^* 。

如以上說明所示，當使用板狀的高分子熔液時，由於可將高分子熔液的取樣以 1 次元進行伸長，因此使用上述式 (4')，可觀察高分子於各應變速度中之結晶化動作，而可輕易決定臨界拉伸應變速度 ε^* 。

(2-2：配向熔液化步驟)

接著說明高分子配向結晶體之生產方法中可包含之塊體的「配向熔液化步驟」。該「配向熔液化步驟」係根據在上述「臨界拉伸應變速度 ε^* 決定步驟」中所決定的臨界拉伸應變速度 ε^* 的條件，將高分子熔液以該臨界拉伸應變速度 ε^* 以上的應變速度伸長，而將該高分子熔液形成為配向熔液狀態的步驟。

在該步驟中，若為將高分子熔液以臨界拉伸應變速度 ε^* 以上的應變速度伸長的步驟，則其伸長方法、用以伸長的手段等並無特別限定。此外，上述高分子熔液可為平衡熔點以下之過冷卻狀態的高分子熔液，亦可為平衡熔點以上的高分子熔液。在此所謂平衡熔點係指熱力學的熔點。

使用第三圖及第四圖說明該配向熔液化步驟之一例。惟本發明並非限定於此。第三圖及第四圖係高分子熔液之薄片成形或薄膜成形等押出成形、射出成形、吹氣成形等所使用之模具中之取樣的側剖面圖。使用該模具，一面將高分子熔液伸長，一面進行排出或射出時，或繼之在滾筒 (roll) 或金屬模具中，將高分子熔液中的分子鏈伸長時，藉由使臨界拉伸應變速度為 ε^* 以上，可將高分子熔液形成

為配向熔液。

使用第三圖及第四圖所示模具，在模具內「長度 Δx_0 、寬度 Δy_0 、厚度 Δz_0 」的板狀（四角柱狀）高分子熔液 21 由模具排出或射出時，或因滾筒或金屬模具等而受到變形時，在進行結晶化瞬間前，對「長度 Δx 、寬度 Δy 、厚度 Δz 」的板狀（四角柱狀）高分子熔液 22，以時間 Δt 予以壓縮或伸長變形，高分子熔液的拉伸應變速度可利用式 $\varepsilon(\beta) = (\beta - 1) \div \Delta t \cdots (6)$ 予以算出。

但其中 β 為壓縮比， $\beta = (\Delta y_0 \Delta z_0) \div (\Delta y \Delta z)$ 。

在此所謂「長度 Δx 」係指所謂 mechanical direction (MD) 方向的長度，乃於四角柱狀之高分子熔液的面，以面向射出高分子熔液之方向的面設為底面及上面時，底面與上面的距離。而且將屬於方形的底面或上面的某一邊的長度設為「寬度」，並將與上述一邊呈正交之一邊的長度稱為「厚度」。

因此，以使由式 (6) 求得的拉伸應變速度 ε 為臨界拉伸應變速度以上的方式，若能適當選擇模具內部之高分子熔液為「寬度 Δy_0 、厚度 Δz_0 」；或在排出或射出時藉由滾筒或金屬模具而引起變形時，高分子熔液的「寬度 Δy 、厚度 Δz 」；並以 Δt （壓縮變形所需時間）進行高分子熔液的「壓縮變形」，則可調製配向熔液。

(2-3：結晶化步驟)

以下說明關於本發明之塊體之高分子配向結晶體之生

產方法可包含的「結晶化步驟」。該「結晶化步驟」係一面維持配向熔液狀態，一面進行結晶化的步驟。該結晶化步驟係當在上述配向熔液化步驟中將熔點以上的高分子熔液形成為配向熔液時，急冷至預定的過冷卻度而進行結晶化的步驟。其中，當在上述配向熔液化步驟中已將過冷卻狀態的高分子熔液形成為配向熔液時，亦可以可維持配向熔液狀態的溫度放置而使其結晶化。藉由該結晶化步驟，過冷卻狀態之高分子配向熔液所含分子鏈彼此平行結合，因此成核及成長顯著加速，而以毫秒級的短時間產生高分子配向結晶體。

當放置配向熔液狀態之高分子熔液時，按照熱力學法則，熵會增大，而恢復成原本等向熔液的狀態。因此，為了在維持配向熔液狀態下進行結晶化，以儘速結晶化為佳。此外，高分子熔液形成為過冷卻狀態的溫度若為低於高分子熔點的溫度，即無特別限定。若將平衡熔點與結晶化溫度的差定義為「過冷卻度 ΔT 」，尤其適合的過冷卻度係依高分子的種類及特性而顯著不同，因此若適當地採用最適條件即可。若例如為聚丙烯時，係以 $\Delta T = 20 \sim 60^\circ\text{C}$ 為佳。若為上述之理想範圍以下的過冷卻度，結晶化速度會顯著變慢，而有高分子配向結晶體的生產力降低的情形。另一方面，若為上述理想範圍以上的過冷卻度，由於分子鏈的擴散變慢，會有結晶化速度降低的情形。

關於本發明之高分子配向結晶體之生產方法所使用的裝置（一例）的模式圖顯示於第五圖。若使用該模式圖更

具體地說明本步驟，可列舉如使由模具的抽孔 32 所排出或射出的高分子配向熔液 31 與形成為所希望之冷卻溫度的急冷結晶化部 33 相接觸。藉此，在該急冷結晶化部 33 之後會產生高分子配向結晶體 34。而且亦可將由抽孔 32 射出的高分子配向熔液 31 流入所希望冷卻溫度的水等液體而予以冷卻。此外，亦可將由抽孔 32 射出的高分子配向熔液 31 曝露在所希望冷卻溫度的環境中。而且亦可使由抽孔 32 射出的高分子配向熔液 31 與所希望冷卻溫度的滾軸相接觸而藉此予以冷卻。

此外，本步驟亦可為將冷卻至所希望過冷卻度（亦即結晶化溫度）附近之過冷卻狀態的高分子熔液 31 經由抽孔 32 急速拉伸，藉此使高分子配向熔液產生，而由模具的抽孔 32 排出或射出的步驟。基由前述原理，若為拉伸應變速度在抽孔 32 附近超過臨界拉伸應變速度的條件，則由抽孔 32 排出或射出的高分子配向熔液即成為高分子配向結晶體 34。設置急冷結晶化部 33，俾以保持所排出或射出的高分子配向熔液可一面維持配向熔液狀態，一面結晶化的溫度。急冷結晶化部 33 若為可將所排出或射出的高分子配向熔液以所希望溫度冷卻的構成，則無特別限定，亦可藉由形成為所希望冷卻溫度的液體或氣體等而構成。此外，亦可將由抽孔 32 所排出或射出的高分子配向熔液 31 曝露在所希望冷卻溫度的環境。此外，亦可使由抽孔 32 排出或射出的高分子配向熔液 31 與所希望冷卻溫度的滾軸相接觸，藉此產生高分子配向結晶體。

此外，當由模具對金屬模具射出高分子配向熔液 31 而進行成形加工（押出成形、射出成形、吹氣成形等）時，亦可以將該金屬模具冷卻至所希望的冷卻溫度。藉此可獲得高分子結晶體的成形體（押出成形體、射出成形體、吹氣成形體等）。其中，模具之前端部的形狀並無特別限定，可依目的而適當變更。例如，藉由設置在模具的前端部具備所希望孔徑的多孔板，亦可獲得具有所希望外徑之高分子配向結晶體的纖維。

關於本發明之高分子配向結晶體之生產方法所使用的裝置之其他例顯示於第六圖。第六圖所示裝置係在第五圖所示裝置設置用以抽出高分子配向熔液 31 的滾軸 35。

其中，關於本發明之高分子配向結晶體之生產方法所使用的裝置之其他例顯示於第六圖。第六圖所示裝置係在第五圖所示裝置配設滾軸 35，俾以將高分子配向熔液 31 冷卻至所希望冷卻溫度。

如上述所獲得的高分子配向結晶體為至目前為止無法得到之塊體的奈米級高分子配向結晶體。就上述塊體之奈米級高分子配向結晶體係由幾乎整體為稠密的配向結晶體所形成而言，與習知之配向結晶材料的「包含零星產生的 shish 及包圍該 shish 之疊層薄片構造的 kebab 的不完全配向結晶材料」等，如本發明人等所發現的「螺旋結晶（spiralite）」般，只有極少一部分形成為配向結晶者完全不同。

就關於本發明之高分子配向結晶體之利用而言，係列

舉如下所示者。PP 的高分子配向結晶體可作為大部分汽車用之內裝材（90%以上）加以利用。此外，活用 PP 的高分子配向結晶體之高強度及高韌性可替代金屬作為汽車、飛機、火箭、電車、船舶、摩托及自行車等交通工具的內裝・外裝材、或工作機械用零件或機械構件加以利用。此外，可活用該高分子配向結晶體之高剛性・輕量而作為揚聲器或擴音器用振動板加以利用。此外，可活用該高分子配向結晶體之高透明性而替代 PC 作為 CD 或 DVD 加以利用。此外可活用該高分子配向結晶體之高透明性而作為液晶或電漿顯示器用遮罩等加以利用。此外，可活用該高分子配向結晶體之高透明性而作為一次性注射器、點滴用器具、藥品容器等醫療用品或機器加以利用。此外，可活用該高分子配向結晶體之高透明性而替代玻璃作為各種瓶、玻璃、家庭用小型水槽、乃至業務用大型水槽加以利用。此外，可活用該高分子配向結晶體之高透明性而作為隱形眼鏡、眼鏡用鏡片、各種光學透鏡加以利用。此外，可活用該高分子配向結晶體之高透明性而作為大樓用・住宅用玻璃加以利用。此外，可活用該高分子配向結晶體之高剛性、高韌性或輕量，而作為滑雪鞋、滑雪板、板、球拍、各種球網、帳篷、背包等廣泛性體育用品加以利用。此外，可活用該高分子配向結晶體之高剛性、高韌性或輕量而作為針、剪刀、縫紉機等手工藝用品或裝飾用品加以利用。此外，該高分子配向結晶體可作為櫥窗或顯示器構件等商業用品加以利用。而且該高分子配向結晶體可作為鞦韆、翹

翹板、雲霄飛車等公園、遊園地、主題樂園用器具或設備加以利用。此外，該高分子配向結晶體係可作為電氣·電子·資訊機器、或鐘錶等精密機器之零件的構造材或箱材；檔案夾、資料夾、鉛筆盒、筆記用具、剪刀等文具；菜刀、鉢等烹飪用具；食品、點心、香煙等的包裝材；食品容器、餐具、免洗筷、牙籤；家庭用家具、辦公室家具等；大樓或住宅用建材、內裝材、以及外裝材；道路或橋樑用材料；玩具用材料；超強力纖維或線；漁業用漁具、漁網、釣魚用具；農業用具、農業用品；收據袋、垃圾袋；各種管件；園藝用品；以及運輸用貨櫃、貨架、箱子等加以利用。

另一方面，PE 的高分子配向結晶體可作為超強力纖維或超強力線加以利用。

另一方面，可活用聚偏二氟乙烯等氟系高分子配向結晶體之高強感應電或壓電特性，作為高精度超音波素子高速切換元件、高效率揚聲器、或高感度麥克風等加以利用。

另一方面，PET 的高分子配向結晶體可作為需要 200℃ 左右之高耐熱性的工業用材料加以利用。

以下顯示實施例，更進一步詳加說明本發明之實施形態。當然，本發明並非限定於以下實施例，關於細節，可有各種態樣，自不待言。此外，本發明並非限定於上述實施形態，可在申請專利範圍所示之範圍內作各種變更，各種關於適當組合所揭示的技術手段所得之實施形態，亦涵蓋在本發明之技術範圍。

此外，本說明書中所記載的學術文獻及專利文獻，均

作為參考而在本說明書中加以沿用。

【實施例】

<實施例 1>

[方法]

用在伸長結晶化的整規聚丙烯（標記為「iPP」）係使用發明人等所調製的 $M_w = 30 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 30$ （平衡熔點 $T_m^0 = 187.3^\circ\text{C}$ ）。其中，「 M_w 」意指重量平均分子量，「 M_n 」意指數平均分子量。某 M_w 中的 T_m^0 係假定為與「K. Yamada, M. Hikosaka et.al, J. Mac. Sci. Part B-Physics, B42(3&4), 733 (2003)」所決定的 M_w 的 T_m^0 相同。

將桿狀（＝圓柱狀）的該 iPP 放置於第一圖所示 Compression 型結晶化裝置 10（以下稱為「結晶化裝置」）的下部透明板 2 上，另外在其上放置上部透明板 1。接著，在該狀態下，以 $T = 200.0^\circ\text{C}$ 將 iPP 熔融後，以冷卻速度 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 冷卻該 iPP 熔液，至結晶化溫度 $T_c = 150^\circ\text{C}$ （過冷卻度 $\Delta T = 37.3\text{K}$ ），以速度 $v = 0 \sim 70\text{mm}/\text{sec}$ 壓碎取樣（iPP 熔液）。其中，速度 v 意指選自 $0 \sim 70\text{mm}/\text{sec}$ 之範圍的任意的一定速度。之後，以上述結晶化溫度進行伸長結晶化（「等溫伸長結晶化」）。利用偏光顯微鏡系統，由第一圖中的 x 軸方向直接觀察該「等溫伸長結晶化」過程，且對於形態、高分子鏈的配向、結晶尺寸等變化、以及發生結晶為止的等待時間（ τ ）加以記錄及測定。偏光顯微鏡係使用 OLYMPUS（股）製 BX51N-33P，CCD 係使用 SONY（股）

製 3CCD VIDEO 攝影機 DXC-9000，記錄則係使用個人電腦。此外，為了定量測定相位差變化，將靈敏色板插入偏光顯微鏡的偏光板及檢偏板（analyzer，偏光板）之間（參考文獻：高分子素材之偏光顯微鏡入門，粟屋裕，AGNE 技術中心，2001 年，P.75-103）。解析所記錄畫像時係使用畫像解析軟體（Media Cybernetics 公司製，Image-Pro PLUS）。在結晶化結束後所取出的取樣的偏光顯微鏡觀察係以第一圖中的 x 軸方向、z 軸方向、及與 x 軸及 z 軸垂直方向（y 軸方向）由 3 方向進行。

結晶化結束後所取樣的結晶尺寸 D 的測定係藉由小角度 X 光散射法（以下稱為「SAXS 法」）及光學顯微鏡法來進行。光學顯微鏡法係使用上述偏光顯微鏡系統，且依據「高分子素材之偏光顯微鏡入門，粟屋裕，AGNE 技術中心，2001 年，1-255 頁」之記載來進行。更具體而言，係使用經物鏡測微計予以校正後的尺標（scale），來測定出結晶尺寸 D。測定係在室溫（22°C）下進行。

小角度 X 光散射法（以下稱為「SAXS 法」）係依據「高分子 X 線繞射，角戶正夫、笠井暢民，丸善股份有限公司，1968 年」或「高分子 X 線繞射第 3.3 版，增子徹，山形大學消費合作社，1995 年」的記載來進行。更具體而言，將試料設置在波長 $\lambda = 0.15\text{nm}$ 、攝影機長 1.5m 的小角度 X 線散射裝置而照射 X 線，藉此獲得小角度 X 線散射圖樣。相對於散射向量（q）的小角度 X 線散射強度（ I_x ）曲線係在散射圖樣中，進行以光束中心為原點的圓周積分，藉由補

正因空氣等所造成之背景散射強度而予以測定。小角度 X 光散射法的測定係在(財)高亮度光科學研究中心(JASRI) SPring-8、光束 BL40B2 中，將影像板 (Imaging Plate) 用在檢測器，而在室溫 (22°C) 下進行。

此外，結晶化結束後所取出的取樣的結晶配向的測定係藉由廣角 X 光散射法 (以下稱為「WAXS 法」) 來進行。廣角 X 光散射法 (以下稱為「WAXS 法」) 係依據「高分子 X 線繞射，角戶正夫、笠井暢民，丸善股份有限公司，1968 年」或「高分子 X 線繞射第 3.3 版，增子徹，山形大學消費合作社，1995 年」的記載來進行。更具體而言，將試料設置在波長 $\lambda = 0.072\text{nm}$ 、攝影機長 250mm 的廣角 X 線散射裝置而照射 X 線，藉此獲得廣角 X 線散射圖樣。相對於散射向量 (q) 的廣角 X 線散射強度 (I_x) 曲線係在散射圖樣中，進行以光束中心為原點的圓周積分，藉由補正因空氣等所造成之環境的散射強度而予以測定。廣角 X 線散射強度的測定係在(財)高亮度光科學研究中心(JASRI) SPring-8、光束 BL40B2 中，將影像板 (Imaging Plate) 用在檢測器，而在室溫 (22°C) 下進行。

其中，在實施例的說明中，若標記為「x 軸方向」、「y 軸方向」、「z 軸方向」，若無特別敘述，即分別意指「第一圖中的 x 軸方向」、「第一圖中的 y 軸方向」、「第一圖中的 z 軸方向」。

[結果]

藉由光學顯微鏡法及 SAXS 法所檢討而得的拉伸應變速度 ε 與結晶尺寸 D 的關係顯示於第七圖。當結晶尺寸 D 為 300nm 以下時，會產生均勻核，且產生高分子配向結晶體的判斷結果，可知臨界拉伸應變速度 ε^* 為 150s^{-1} 。藉由光學顯微鏡法及 SAXS 法所檢討而得的拉伸應變速度 ε 與數密度 ν 的關係顯示於第八圖。

在第九圖顯示關於以臨界拉伸應變速度以上的 400s^{-1} 進行伸長結晶化後之取樣，藉由 SAXS 法進行結晶尺寸 D 之決定後的結果。根據第九圖，在小角度 $q=0.028\text{\AA}^{-1}$ 觀察到峰值（第九圖中，以「↓」表示峰值）。因此，藉由 Bragg 式 $D=2\pi/q$ ，可知結晶尺寸 $D=22\text{nm}$ 。第九圖中的 $I_x(q)$ 係表示散射強度， q 係表示散射向量（以下相同）。

藉由密度法來測定結晶化溫度 $T_c=150^\circ\text{C}$ 、拉伸應變速度 ε 為 250s^{-1} 、 400s^{-1} 、及以靜置場（拉伸應變速度 $\varepsilon=0\text{s}^{-1}$ ）進行結晶化後之取樣的結晶度 χ_c 。更具體而言，參照 L.E.Alexander 著，「高分子的 X 線繞射（上）」，化學同人，1973，p.171，藉由使用水及乙醇的密度法，來決定各取樣之結晶度。結果，以臨界拉伸應變速度以上之 400s^{-1} 進行結晶化後的取樣係結晶度 $\chi_c=0.80$ （亦即結晶度 80%）。相對於此，以靜置場（拉伸應變速度 $\varepsilon=0\text{s}^{-1}$ ）進行結晶化後之取樣的結晶度為 $\chi_c=0.55$ （亦即結晶度 55%）。因此，顯示出以臨界拉伸應變速度以上進行結晶化後之取樣者其結晶度極高。

關於以拉伸應變速度 ε 為 400s^{-1} 進行伸長結晶化後的

取樣，將廣角 X 線散射圖樣（以下稱為「WAXS 圖樣」）予以檢討後的結果顯示於第十圖。第十圖（a）顯示由 z 軸方向的 WAXS 圖樣，同圖（b）顯示由 y 軸方向的 WAXS 圖樣，同圖（c）顯示由 x 軸方向的 WAXS 圖樣。根據第十圖可讀取（a）為無配向、（b）（c）為 C 軸配向。因此，根據該結果可知，以高於臨界拉伸應變速度將 iPP 熔液伸長度，藉此形成分子朝與壓碎方向（z 軸方向）垂直的方向配向的配向熔液。

接著，將拉伸應變速度 ε 、及上述以偏光顯微鏡系統直接觀察至結晶發生為止的等待時間（ τ ）的關係顯示於第十一圖。以臨界拉伸應變速度 ε^* （ 150s^{-1} ）以上進行伸長結晶化， τ 明顯變短。此係由於產生均勻核，使成核頻率變高，而結晶化速度增大。準此，由於結晶化速度增加，（a）可縮短高分子結晶體之成形加工所花時間，（b）由於可使成形加工溫度遠高於以往的加工溫度，因此在使用高分子的成形步驟中，期待生產性提升、省能源化。

〔拉伸強度的測定〕

針對以 400s^{-1} 進行伸長結晶化後的取樣進行拉伸強度的測定。更具體而言，將高分子配向結晶體的取樣（縱 $2\text{mm} \times$ 橫 $1\text{mm} \times$ 厚度 0.1mm ）設置在精密萬能試驗機（（股）島津製作所製，Autograph AG-1kNIS），以拉伸速度 $0.3\text{mm}/\text{秒}$ 拉伸，以進行拉伸強度的測定。拉伸強度的測定係在室溫（ 22°C ）下進行。

其結果顯示於表 1。其中，在表 1 亦顯示 PE、PP（未延伸）（以上文獻，聚丙烯指南，E.P.Moore，工業調查會，1998 年，295 頁）、PET（成澤郁夫，塑膠的機械性質，西格瑪（Sigma）書店，1994 年，90 頁），金屬（鋁（Al）、黃銅、不銹鋼、鋼（SNCM7））之拉伸強度的資料作為比較。其中，金屬的資料係引用（飯田等，物質常數表，朝倉書店，1969 年，187-191 頁）所記載者。

【表 1】

	拉伸強度 (Gpa)
高分子配向結晶體 (PP): 實施例 1	0.1-0.15
PE	0.03-0.07
PP (未延伸)	0.04-0.06
PET	0.06
Al	0.1
黃銅	0.4
不銹鋼	0.5
鋼 (SNCM7)	1

根據表 1 的結果可知，高分子配向結晶體（PP）的拉伸強度係比市售品 PP（未延伸）或 PE 的拉伸強度顯著增加。此外高分子配向結晶體（PP）係呈現相等或大於 PET 或 Al 之拉伸強度。

因此確認出藉由將本發明適用在 PP，可將屬於泛用塑膠的 PP 作為工程塑膠或金屬的替代品加以利用。

< 實施例 2 >

〔方法〕

本實施例中所使用的 iPP 係使用 $M_w = 33.5 \times 10^4$ 、 $M_w / M_n = 30$ (平衡熔點 $T_m^0 = 187.4^\circ\text{C}$)。

將桿狀 (= 圓柱狀) 的上述 iPP 放置在第一圖所示結晶化裝置的下部透明板 2 上，然後再在其上放置上部透明板 1。接著，在該狀態下，將 iPP 以 $T = 192.0^\circ\text{C}$ 以 3 分鐘熔融完成。接著，將該 iPP 熔液以冷卻速度 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 予以冷卻，而形成為結晶化溫度 $T_c = 150^\circ\text{C}$ (過冷卻度 $\Delta T = 37.4\text{K}$) 後，將取樣 (iPP 熔液) 以速度 $v = 0 \sim 10\text{mm}/\text{s}$ 壓碎而進行等溫伸長結晶化。此時的拉伸應變速度 ε 為 $0 \sim 3 \times 10^3\text{s}^{-1}$ 。其中，速度 v 係意指選自 $0 \sim 10\text{mm}/\text{s}$ 之範圍的任意一定速度。

上述等溫伸長結晶化過程及結晶化後取樣的光學顯微鏡的觀察及該等之解析係依據實施例 1 所記載的方法來進行。尤其在實施例 2 中，為了以較高的時間解析力進行偏光顯微鏡觀察，使用可以 0.01ms 的高時間解析力 (平均每秒 10 萬畫面) 予以觀察的超高速超高感度視訊攝影機 ((股) NAC Image Technology 製，MEMRECAM fx K5) 的偏光顯微鏡進行觀察。

藉由 SAXS 法及 WAXS 法，對伸長結晶化後的取樣進行解析。關於 SAXS 法及 WAXS 法係依據實施例 1 記載的方法來進行。

拉伸試驗法係在 (股) 島津製作所製之精密萬能試驗機 (Autograph AG-1kNIS) 設置重新由本發明人等與 (股)

島津製作所共同開發而銷售的「極小取樣拉伸試驗單元 (ESP-XMO1)」，藉由設定縱 2mm、橫 0.5mm、厚度 10 μ m 之尺寸的試驗片，以拉伸速度 0.3mm/秒予以拉伸而進行。其中，拉伸試驗法係在室溫 (22 $^{\circ}$ C) 下進行。

利用透射光強度測定法測定試驗片的透明性 (濁度、厚度 10 μ m)。透射光強度測定係藉由測定已透過試驗片之透射光的光量予以實施。於透射光強度測定法係使用具備光學顯微鏡 (OLYMPUS (股) 製 BX51N-33P)、可將光量定量的 CCD 攝影機 (SONY (股) 製 3CCD VIDEO 攝影機 DXC-9000)、以及畫像解析軟體 (Media Cybernetics 公司製、Image-Pro PLUS) 的裝置。將作為測定光所使用的鹵素燈設為白色光源的入射光係呈直徑 1mm 的圓形。透射光強度測定的濁度值校正係藉由與依據 JIS K7136 予以測定之比較例 1 的相同厚度的薄膜相比較而進行。

藉由使用光學顯微鏡的試驗片尺寸直讀法來測定出取樣的耐熱溫度。在熱載台 (Linkam 公司製, L-600A) 上放置試驗片 (縱 1mm、橫 1mm、厚度 15 μ m 的試驗片)，以 1K/分鐘將熱載台的表面溫度升溫。此時，利用具 CCD 攝影機的光學顯微鏡 (OLYMPUS 光學股份有限公司製, BH) 觀察試驗片的大小，將縱或橫的長度收縮 2% 時的溫度設為耐熱溫度。

[結果]

將以 10³s⁻¹、3s⁻¹ 的拉伸應變速度進行等溫伸長結晶化

時之取樣的結晶化動作、及以靜置場（拉伸應變速度 $\varepsilon = 0\text{s}^{-1}$ ）進行結晶化時之取樣的結晶化動作以偏光顯微鏡觀察的結果分別顯示於第十七（a）、第十七（b）、第十七（c）圖。此外，將以 10^3s^{-1} 的拉伸應變速度進行等溫伸長結晶化時之取樣的結晶化動作，使用超高速超高感度視訊攝影機（（股）NAC Image Technology 製，MEMRECAM fx K5）的偏光顯微鏡觀察的結果顯示於第二十四圖。第十七圖及第二十四圖中，將壓縮後的經過時間以 t 表示。

由第十七圖（a）可知，當以臨界拉伸應變速度以上之 10^3s^{-1} 的拉伸應變速度進行等溫伸長結晶化時，可知未達 $t = 16\text{ms}$ iPP 熔液的固化即結束。其中，第十七圖（a）中 $t = 6\text{s}$ 的 2 張照片係以不同的快門速度（ 0.1s 或 $1/90\text{s}$ ）對同一取樣予以攝影後所得的像，因快門速度而使色調有所不同。更詳加檢討之結果，當以臨界拉伸應變速度以上之 10^3s^{-1} 的拉伸應變速度進行等溫伸長結晶化時，以 $t = 2\text{ms}$ 以下 iPP 熔液的固化結束，之後完全沒有任何變化（參照第二十四圖）。此外，基於取出固化結束的取樣，而以高倍率顯微鏡觀察到的相位差顯示「中心對稱的著色圖樣」的事實，可知高分子鏈係朝 x 軸（動徑）方向配向。當以 10^3s^{-1} 的拉伸應變速度進行等溫伸長結晶化時，在顯微鏡完全無法觀察到結晶粒。此係基於微結晶的尺寸已超出顯微鏡之解析力之故。因此可知以 10^3s^{-1} 的拉伸應變速度進行等溫伸長結晶化後的取樣所含微結晶的尺寸係奈米級（ 0 數 μm 以下）（參照第十七圖（a）及第二十四圖）。正確的尺寸由

後述的 X 線散射實驗結果予以決定。

另一方面，當以未達臨界拉伸應變速度之 3s^{-1} 進行等溫伸長結晶化時、或以靜置場（拉伸應變速度 $\varepsilon=0\text{s}^{-1}$ ）進行結晶化時， $10^2\mu\text{m}$ 級的球晶產生緩慢，至 iPP 溶液的固化結束為止需要數小時（參照第十七圖（b）及第十七圖（c））。

接著，關於以臨界應變速度以上之 $3\times 10^3\text{s}^{-1}$ 的超臨界拉伸應變速度進行伸長結晶化後的取樣，藉由 SAXS 法進行解析後的結果顯示於第十二圖。第十二圖（a）係由 z 軸方向觀察到的 SAXS 圖樣，第十二圖（b）係顯示關於該取樣，相對於散射向量散射強度的圖。

根據第十二圖（a）可知取樣中的分子鏈係朝 x 軸方向配向。該事實與上述偏光顯微鏡觀察的結果相一致。而且根據第十二圖（b），在小角度 $q=0.33\text{nm}^{-1}$ 觀察到峰值（第十二圖（b）中、以「↓」表示峰值）。根據以上結果可知，以 $3\times 10^3\text{s}^{-1}$ 的拉伸應變速度進行伸長結晶化後的取樣係在微結晶朝 x 軸方向配向，而且微結晶明顯地在混亂的狀態下分布。而且藉由第十二圖（b）的結果以及 Bragg 式 $D=2\pi/q$ ，可知結晶尺寸 $D=19\text{nm}$ 。此外，由該結晶尺寸 D 的值（19nm）可知該取樣之結晶的數密度為 $1.5\times 10^5\mu\text{m}^{-3}$ 。

在第十三圖顯示關於以臨界應變速度以上之 $3\times 10^3\text{s}^{-1}$ 的拉伸應變速度進行伸長結晶化後的取樣，並藉由 WAXS 法進行解析後的結果。第十三圖（a）顯示由 z 軸方向的 WAXS 圖樣，同圖（b）顯示由 y 軸方向的 WAXS 圖樣，

同圖 (c) 顯示由 x 軸方向的 WAXS 圖樣。

根據第十三圖讀出 (a) 及 (b) 係 C 軸配向、(c) 係無配向。因此根據該結果可知，在以臨界應變速度以上之 $3 \times 10^3 \text{s}^{-1}$ 進行伸長結晶化後之取樣內，分子鏈係朝 x 軸方向配向。

另一方面，關於以未達臨界應變速度之 3s^{-1} 的拉伸應變速度進行伸長結晶化後的取樣，藉由 SAXS 法進行解析後的結果顯示於第十四圖。第十四圖 (a) 係由第一圖的 z 軸方向所觀察到的 SAXS 圖樣，第十四圖 (b) 係顯示關於該取樣，相對於散射向量散射強度的圖。

根據第十四圖 (a) 可知朝 x 軸方向配向。此外根據第十四圖 (b)，由於觀看到 1 次、2 次、3 次峰值 (第十四圖 (b) 中以「↓1」、「↓2」及「↓3」表示各峰值)，因此可知以 3s^{-1} 之拉伸應變速度進行伸長結晶化後的取樣係顯示典型之長周期構造之朝 x 軸方向配向的疊層薄片結晶體。由於在小角度 $q = 0.2 \text{nm}^{-1}$ 觀察到 1 次峰值，依長周期 $= 2\pi \div q$ ，可知上述長周期為 $\approx 30 \text{nm}$ 。

此外，由於由以 3s^{-1} 之拉伸應變速度進行伸長結晶化後之取樣的 WAXS 圖樣亦可知該取樣中的分子鏈作 x 軸配向，因此可知分子鏈係垂直於薄片端面。將上述取樣之由 z 軸方向的 WAXS 圖樣作為結果之代表例而顯示於第十五圖。

接著將拉伸應變速度 ε 、及至發生結晶為止之等待時間 (τ) 的關係顯示於第十六圖。根據第十六圖可知，拉伸應

變速度 ε 以 $3 \times 10^2 \text{s}^{-1}$ 為界， τ 明顯變短。因此可知本實施例中的臨界拉伸應變速度 ε^* 為 $3 \times 10^2 \text{s}^{-1}$ 。

由以上結果確認出藉由以超臨界應變速度進行伸長結晶化，可得高分子配向結晶體（本發明之高分子結晶體）。

< 比較例 1 >

[方法]

為了與上述實施例 2 之高結晶性聚丙烯的物性進行比較對比，使用聚丙烯雙軸延伸片（iPP、 $M_w = 42 \times 10^4$ 、 $M_w / M_n = 7$ 、MFR=2.5、縱軸方向延伸倍率 6、橫軸方向延伸倍率 6、延伸溫度 $T_d = 155^\circ\text{C}$ 、厚度 $10\mu\text{m}$ ），對於結晶尺寸、結晶的數密度、拉伸強度、楊氏係數、透明性（濁度、厚度 $10\mu\text{m}$ ）、以及耐熱溫度（收縮 2%）進行測定。除了濁度以外，各物性的測定方法係與實施例 2 的方法相同。濁度的測定係依據 JIS K7136 來進行。

結晶度 χ_c 的 WAXS 法係依據實施例 2 所記載的方法來進行。結晶度 χ_c 的比較係使用以靜置場進行結晶化後的取樣。在以靜置場進行結晶化後的取樣係使用 $M_w = 33.5 \times 10^4$ 、 $M_w / M_n = 30$ （平衡熔點 $T_m^0 = 187.4^\circ\text{C}$ ）的 iPP。上述 iPP 係以蓋玻璃包夾（縱 5mm、橫 5mm、厚度 0.1mm）。在該狀態下，以 $T = 192.0^\circ\text{C}$ 將 iPP 於 3 分鐘熔融。接著，以冷卻速度 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 冷卻該 iPP 熔液，以結晶化溫度 $T_c = 150^\circ\text{C}$ （過冷卻度 $\Delta T = 37.4\text{K}$ ）進行 51 小時等溫結晶化。經結晶化之取樣的各種物性的測定係在室溫（ 22°C ）下進

行。

使用廣角 X 線散射強度，以測定結晶度 χ_c 。結晶度 χ_c 係使用下式而求出（參考文獻：X 線結晶學，上，仁田勇，丸善股份有限公司，1959 年，p.588）（參考文獻：X 線繞射入門，改訂第四版，理學電氣股份有限公司，1996 年，p.84）。

$$\text{(式)} \quad \chi_c = 1 - (I_a \div I_a^0)$$

上式中 I_a 係表示取樣中所含非晶質所造成的積分散射強度， I_a^0 係表示藉由 100% 非晶質的取樣（亦即結晶度 0%）所造成的積分散射強度。在此所謂積分散射強度係指將廣角 X 線散射強度 I_x 對散射向量 q 予以積分而成者。積分範圍為 $q = 5 - 40 \text{ nm}^{-1}$ 。廣角 X 線散射強度 I_x 係就同一質量的取樣予以規格化而進行可行之絕對比較。在此，室溫（22°C）中之 100% 非晶質之取樣的廣角 X 線散射強度（ I_x ）係將 $T = 230^\circ\text{C}$ 之 iPP 溶液的廣角 X 線散射強度進行熱膨脹補正（參考文獻：F.Gu, M.Hikosaka et al, Polymer, 43, 2002, p.1473-1481）而獲得。

〔結果〕

關於實施例 2 的取樣、及比較例 1 之以靜置場進行結晶化後的取樣，將經測定結晶度後的結果分別顯示於第十八圖及第十九圖。第十八圖及第十九圖係就各取樣，標繪出相對於散射向量散射強度的圖。由第十八圖的結果可知，實施例 2 之取樣的結晶度為 $\chi_c = 0.9$ （亦即結晶度

90%)。另一方面，由第十九圖的結果可知，比較例 1 之以靜置場進行結晶化後之取樣的結晶度為 $\chi_c = 0.5$ (亦即 50%)。若為聚丙烯雙軸延伸片，結晶度 $\chi_c = 0.5 \sim 0.7$ (亦即 50~70%) 乃為周知 (參考文獻：山田敏郎、金井俊孝等，薄膜製膜・延伸最適化與問題對策，第 4 章 2 節結晶度評估方法，技術情報協會發行，2007 年)。由該結果可知，與比較例 1 中以靜置場進行結晶化後之取樣及聚丙烯雙軸延伸片相比較，實施例 2 的取樣係具有極高的結晶度。

此外，關於實施例 2 及比較例 1 (聚丙烯雙軸延伸片) 的取樣，將測定出拉伸強度及楊氏係數的結果顯示於第二十圖。由第二十圖可知，實施例 2 的拉伸強度為 240MPa 以上 (亦即 0.24GPa 以上)，楊氏係數為 1.4Gpa。由第二十圖可知，比較例 1 (聚丙烯雙軸延伸片) 的拉伸強度為 180MPa (亦即 0.18GPa)，楊氏係數為 0.4Gpa。由該結果可知，與作為比較例 1 之聚丙烯雙軸延伸片相比較，實施例 2 的取樣的機械強度較佳。其中，楊氏係數係由第二十圖中各曲線的切線斜率予以計算出。

此外，就實施例 2 及比較例 1 (聚丙烯雙軸延伸片) 的取樣測定耐熱溫度後的結果分別顯示於第二十一圖及第二十二圖。由第二十一圖可知實施例 2 的耐熱溫度 (收縮 2%) 為 152°C 以上，由第二十二圖可知比較例 1 (聚丙烯雙軸延伸片) 的耐熱溫度 (收縮 2%) 為 115°C。由該結果可知，與作為比較例 1 之聚丙烯雙軸延伸片相比較，實施例 2 的取樣的耐熱性遠高出許多。其中，第二十一圖及第

二十二圖中，「○」的符號表示取樣之 MD (Machine Direction) 方向的尺寸，「△」係表示 TD (Transverse Direction) 方向的尺寸。此外，於第二十一圖及第二十二圖中，將取樣的耐熱溫度標記為「 T_{sh} 」，將其熔點標記為「 T_m 」。

此外，將關於實施例 2、比較例 1 (聚丙烯雙軸延伸片)、雙軸延伸聚丙烯製品 (市售品的透明蓋件) 進行偏光顯微鏡觀察後的結果顯示於第二十三圖。第二十三圖 (a) 係顯示實施例 2 的結果、(b) 係比較例 1 (聚丙烯雙軸延伸片) 的結果、(c) 係雙軸延伸聚丙烯製品 (市售品的透明蓋件) 的結果。根據第二十三圖，相對於在比較例 1 (聚丙烯雙軸延伸片) 或雙軸延伸聚丙烯製品 (市售品的透明蓋件) 中係觀察到結晶粒子，而在實施例 2 之取樣中，則未觀察到結晶粒子，可知實施例 2 取樣的結晶尺寸極為微細。

此外，將結晶度、結晶尺寸、結晶的數密度、拉伸強度、楊氏係數、透明性 (濁度、厚度 $10\mu\text{m}$)、以及耐熱溫度 (2%收縮) 的測定值彙整顯示於表 2。由濁度的資料可知，本發明之高分子結晶體係透明性極高。

【表 2】

	實施例 2	比較例 1 聚丙烯雙軸延伸片
拉伸強度	0.24GPa	0.18GPa
楊氏係數	1.4 GPa	0.4GPa

耐熱溫度 (2%)	152°C	115°C
結晶度	0.9	0.5-0.7
透明性 (濁度、厚度 10 μ m)	0.2	0.5

最後將本發明之高分子結晶體、與雙軸延伸聚丙烯等習知型成形體的定性比較結果顯示於表 3。根據表 2 及表 3，與雙軸延伸聚丙烯等習知型成形體相比較，可輕易理解本發明之高分子結晶體極佳。

【表 3】

	本發明之高分子結晶體	習知型成形體
固體構造・形態	奈米結晶貫穿分子鏈以 3 次元串連	摺鏈結晶與非結晶之疊層構造
同上基本尺寸	數十 nm (奈米)	十 μ m 以上 (粗大)
成核機制	產生均勻核 不需要核劑	產生不均勻核 需要核劑
固化時間 (150°C)	1ms 以下	1 小時
熔液構造	配向熔液	等向性熔液

如上所述，根據本發明，可提供機械強度、耐熱性、透明性等特性佳的高分子結晶體。與習知之周知的未延伸高分子結晶體、單軸延伸高分子成形體或二軸延伸高分子成形體相比較，本發明之高分子結晶體係具有結晶度及結晶的數密度較高、結晶尺寸顯著較小、拉伸強度、楊氏係數等機械強度佳、耐熱性及透明性亦顯著優異的特徵。因此，可將泛用塑膠作為工程塑膠的替代品加以利用，而達

成可大幅降低高分子製之各種工業製品的成本的效果。此外，由於可將高分子形成為與金屬同等的強度，因此可達成將該塊體之高分子結晶體作為金屬之替代品而加以利用的效果。若可替代金屬，則其比重為金屬的 $1/8$ ，非常輕量，因此若作為例如交通工具用內裝・外裝材加以使用，可將交通工具的重量輕量化成數分之一，而可大幅降低燃料費，而能對大幅節省能源有所貢獻。

在發明之詳細說明中所提出之具體的實施形態或實施例者乃在揭明本發明之技術內容，不應僅限定於所示之具體例而予以狹義之解釋，在本發明之精神與以下記載之申請專利範圍中，乃可進行各種變更而予以實施。

（產業利用可能性）

如以上所示，根據本發明，可生產高分子配向結晶體。因此，達成可將泛用塑膠作為工程塑膠的替代品加以利用，且達到可大幅降低高分子製之各種工業製品的成本的效果。而且，由於可將高分子形成為與金屬同等的強度，因此可達成將該高分子配向結晶體作為金屬的替代品而加以利用的效果。

因此，本發明不僅可在處理高分子製零件之各種產業，而於處理金屬製零件的產業中亦可全般地加以利用。

【圖式簡單說明】

第一圖係顯示用於決定高分子熔液之臨界拉伸應變速

度的 Compression 型結晶化裝置的模式圖。

第二圖 (a) 係 Compression 型結晶化裝置的側視圖，(b) 係該結晶化裝置的上視圖。

第三圖係關於本發明之高分子配向結晶體之生產方法所使用模具 (一例) 由 y 軸方向觀看的側剖視圖。

第四圖係關於本發明之高分子配向結晶體之生產方法所使用之模具 (一例) 由 z 軸方向觀看的側剖面圖。

第五圖係關於本發明之高分子配向結晶體之生產方法所使用之裝置 (一例) 的模式圖。

第六圖係關於本發明之高分子配向結晶體之生產方法所使用之裝置 (其他例) 之模式圖。

第七圖係顯示拉伸應變速度 ε 與結晶尺寸 D 之關係圖。

第八圖係顯示拉伸應變速度 ε 與數密度 ν 之關係圖。

第九圖係顯示關於拉伸應變速度 ε 以 400s^{-1} 、進行伸長結晶化的高分子結晶體，藉由 SAXS 法進行解析後之結果圖。

第十圖係顯示拉伸應變速度 ε 以 400s^{-1} 、進行伸長結晶化之高分子結晶體的 WAXS 圖樣，(a) 係由 z 軸方向的 WAXS 圖樣，(b) 係由 y 軸方向的 WAXS 圖樣，(c) 係由 x 軸方向的 WAXS 圖樣。等分別表示之。

第十一圖係顯示拉伸應變速度 ε 及至發生結晶為止之等待時間 (τ) 之關係圖。

第十二圖係顯示關於以臨界應變速度以上之 $3 \times 10^3 \text{s}^{-1}$ 的拉伸應變速度進行伸長結晶化後的取樣，藉由 SAXS 法

進行解析後之結果的圖，(a) 係由 z 軸方向觀察的 SAXS 圖樣，(b) 係顯示關於同一取樣，散射強度相對於散射向量的圖。

第十三圖係顯示關於以臨界應變速度以上之 $3 \times 10^3 \text{s}^{-1}$ 之拉伸應變速度進行伸長結晶化後之取樣，藉由 WAXS 法進行解析後之結果的圖，(a) 係由 z 軸方向的 WAXS 圖樣，(b) 係由 y 軸方向的 WAXS 圖樣，(c) 係由 x 軸方向的 WAXS 圖樣。

第十四圖係顯示關於以未達臨界應變速度之 3s^{-1} 的拉伸應變速度進行伸長結晶化後的取樣，藉由 SAXS 法進行解析後之結果的圖，(a) 係由 z 軸方向觀察的 SAXS 圖樣，(b) 係顯示關於同一取樣，散射強度相對於散射向量的圖。

第十五圖係顯示以 3s^{-1} 之拉伸應變速度進行伸長結晶化後之取樣之由 z 軸方向的 WAXS 圖樣的圖。

第十六圖係顯示拉伸應變速度 ε 及至發生結晶為止之等待時間 (τ) 之關係圖。

第十七圖 (a) 係以 10^3s^{-1} 之拉伸應變速度進行等溫伸長結晶化時之取樣的動作，(b) 係以 3s^{-1} 之拉伸應變速度進行等溫伸長結晶化時之取樣的動作，以及 (c) 係顯示以偏光顯微鏡觀察於靜置場進行結晶化時之取樣的動作之結果的圖。

第十八圖係顯示關於實施例 2 的取樣，藉由 WAXS 法而測定出結晶度之結果的圖，係散射強度相對於散射向量 (q) 的圖。

第十九圖係顯示關於於靜置場進行結晶化後之取樣，藉由 WAXS 法測定出結晶度之結果的圖，係顯示散射強度相對於散射向量 (q) 的圖。

第二十圖係顯示關於實施例 2 及比較例 1 (聚丙烯雙軸延伸片) 的取樣，測定出拉伸強度及楊氏係數之結果的圖。

第二十一圖係顯示關於實施例 2 之取樣而對耐熱溫度進行測定後之結果的示意圖。

第二十二圖係顯示關於比較例 1 (聚丙烯雙軸延伸片) 之取樣，測定出耐熱溫度之結果的圖。

第二十三圖係顯示關於實施例 2、比較例 1 (聚丙烯雙軸延伸片)、雙軸延伸聚丙烯製品 (市售品之透明蓋件)，進行偏光顯微鏡觀察之結果的圖，(a) 係實施例 2 的結果，(b) 係比較例 1 (聚丙烯雙軸延伸片) 的結果，(c) 係雙軸延伸聚丙烯製品 (市售品的透明蓋件) 的結果。

第二十四圖係使用超高速超高感度視訊攝影機將以 10^3s^{-1} 之拉伸應變速度進行等溫伸長結晶化時之取樣的結晶化動作進行偏光顯微鏡觀察後之結果的圖，(a) 係顯示壓縮後之經過時間 $t=0\text{ms}$ 之取樣的結果，(b) 係顯示壓縮後經過時間 $t=2\text{ms}$ 之取樣的結果，(c) 係顯示壓縮後經過時間 $t=4\text{ms}$ 之取樣的結果，(d) 係顯示壓縮後經過時間 $t=10\text{ms}$ 之取樣的結果。

【主要元件符號說明】

- 1 上部透明板
- 1' 上部透明板
- 2 下部透明板
- 2' 下部透明板
- 3 高分子熔液
- 3' 高分子熔液
- 10 Compression 型結晶化裝置
- 21 高分子熔液
- 22 高分子熔液
- 31 高分子配向熔液
- 32 抽孔
- 33 急冷結晶化部
- 34 高分子配向結晶體
- 35 滾軸

五、中文發明摘要：

關於本發明之高分子結晶體係含有高分子結晶的高分子結晶體，其特徵為滿足下述 (I) 及 (II) 之條件、或滿足下述 (I) 及 (III) 之條件：(I) 高分子結晶體的結晶度為 70% 以上；(II) 高分子結晶體的結晶尺寸為 300nm 以下；(III) 高分子結晶體之結晶的數密度為 $40\mu\text{m}^{-3}$ 以上。藉此，本發明係提供一種機械強度、耐熱性、透明性等特性優異的高分子結晶體，尤其在以 PP 為首的泛用塑膠中，機械強度、耐熱性、透明性等特性優異的高分子結晶體。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種高分子結晶體，係含有高分子結晶者，其特徵為滿足下述 (I) 及 (II) 之條件：
 - (I) 高分子結晶體的結晶度為 70% 以上；
 - (II) 上述結晶尺寸為 300nm 以下。
2. 一種高分子結晶體，係含有高分子結晶者，其特徵為滿足下述 (I) 及 (III) 之條件：
 - (I) 高分子結晶體的結晶度為 70% 以上；
 - (III) 上述結晶的數密度為 $40\mu\text{m}^{-3}$ 以上。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之高分子結晶體，其中，上述結晶度為 80% 以上。
4. 如申請專利範圍第 1 項之高分子結晶體，其中，上述結晶尺寸為 100nm 以下。
5. 如申請專利範圍第 2 項之高分子結晶體，其中，上述數密度為 $103\mu\text{m}^{-3}$ 以上。
6. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之高分子結晶體，其中，以拉伸試驗法所測定出的拉伸強度為 0.18GPa 以上，且楊氏係數為 1GPa 以上。
7. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之高分子結晶體，其中，以拉伸試驗法所測定出的拉伸強度為 0.2GPa 以上，且楊氏係數為 1.2GPa 以上。
8. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之高分子結晶體，其中，以透射光強度測定法所測定出的透明性（濁度、厚度 $10\mu\text{m}$ ）為 0.25 以下。

9. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之高分子結晶體，其中，以透射光強度測定法所測定出的透明性（濁度、厚度 $10\ \mu\text{m}$ ）為 0.20 以下。
10. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之高分子結晶體，其中，上述高分子為泛用塑膠。
11. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之高分子結晶體，其中，上述高分子為聚丙烯。
12. 如申請專利範圍第 11 項之高分子結晶體，其中，藉由試驗片尺寸直讀法所測定出的耐熱溫度為 135°C 以上。
13. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之高分子結晶體，其中，上述高分子結晶體係藉由包含以臨界拉伸應變速度以上之應變速度將高分子熔液伸長，且將該高分子熔液形成為配向熔液狀態的配向熔液化步驟、及一面維持該高分子熔液之配向熔液狀態，一面進行結晶化之結晶化步驟的生產方法所生產之高分子結晶體。
14. 如申請專利範圍第 13 項之高分子結晶體，其中，上述高分子熔液係泛用塑膠熔液。
15. 如申請專利範圍第 13 項之高分子結晶體，其中，上述高分子熔液係聚丙烯熔液。
16. 如申請專利範圍第 13 項之高分子結晶體，其中，上述高分子熔液係整規聚丙烯熔液。
17. 一種成形體，其特徵為如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所載之高分子結晶體的成形體。
18. 一種押出成形體，其特徵為如申請專利範圍第 1 項或第

2 項所載之高分子結晶體的押出成形體。

19. 一種射出成形體，其特徵為如申請專利範圍第 1 項或第

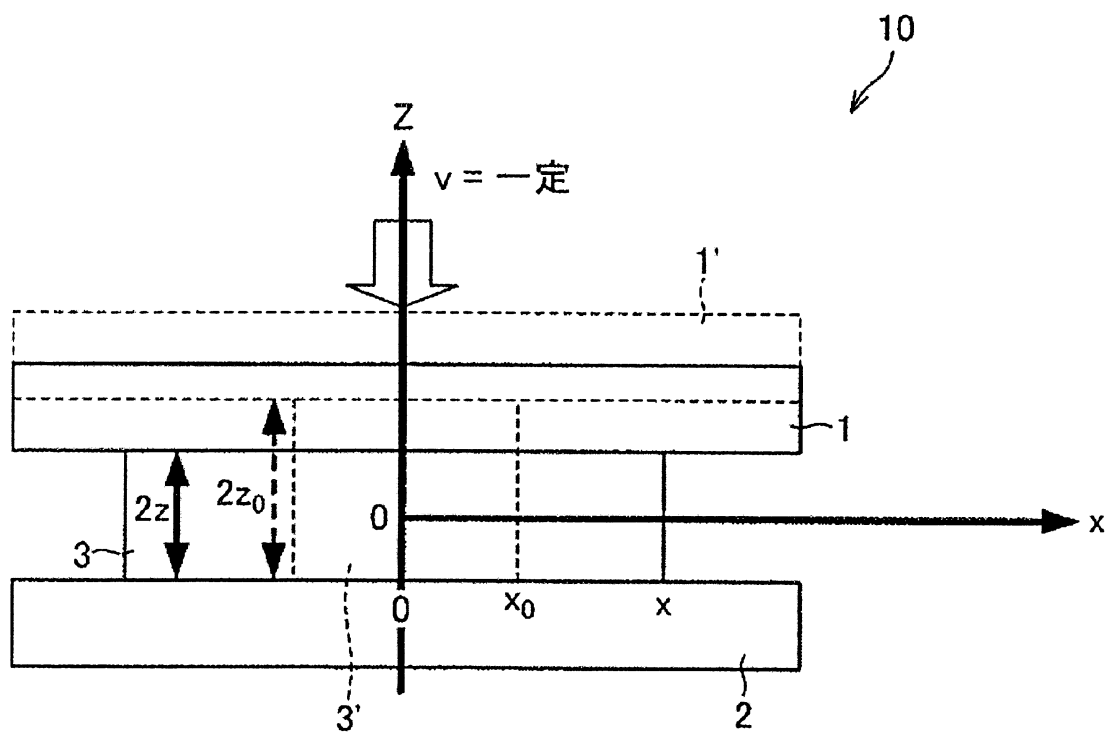
2 項所載之高分子結晶體的射出成形體。

20. 一種吹氣成形體，其特徵為如申請專利範圍第 1 項或第

2 項所載之高分子結晶體的吹氣成形體。

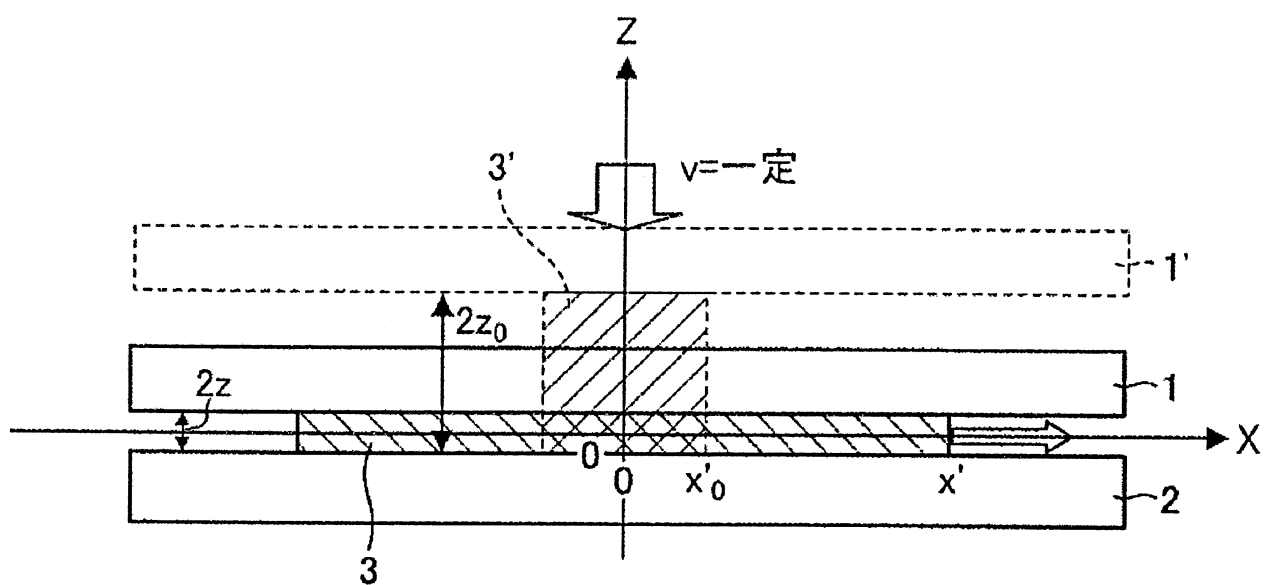
21. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之高分子結晶體，其係

纖維狀。

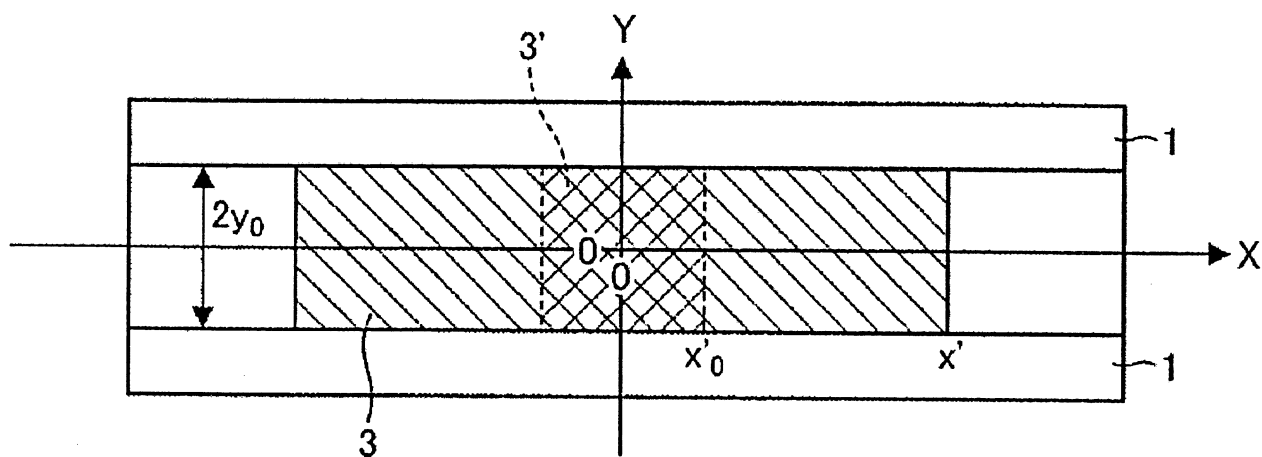


第一圖

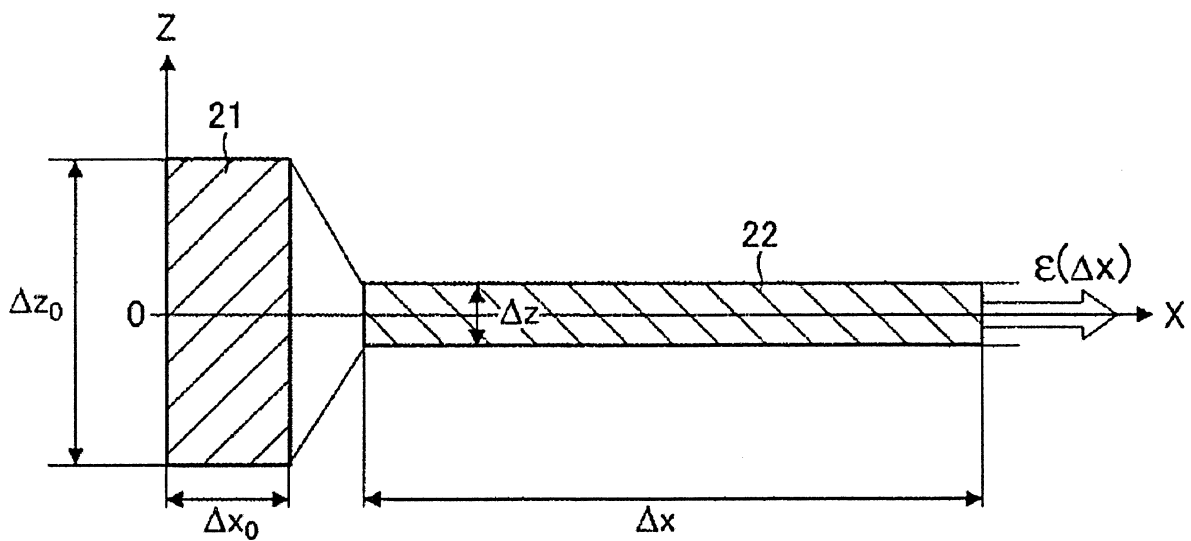
(a)



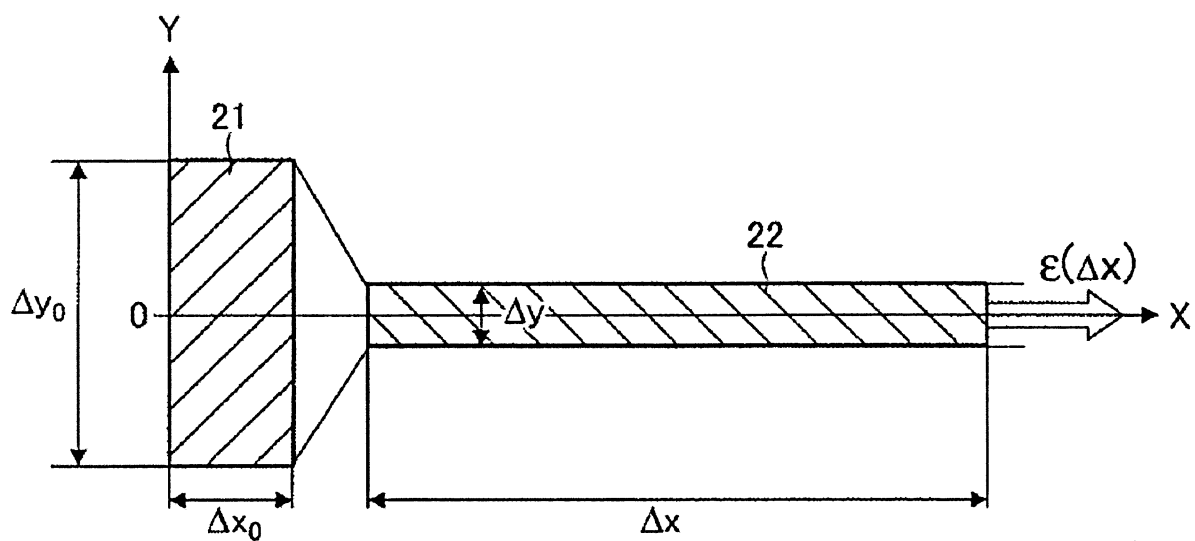
(b)



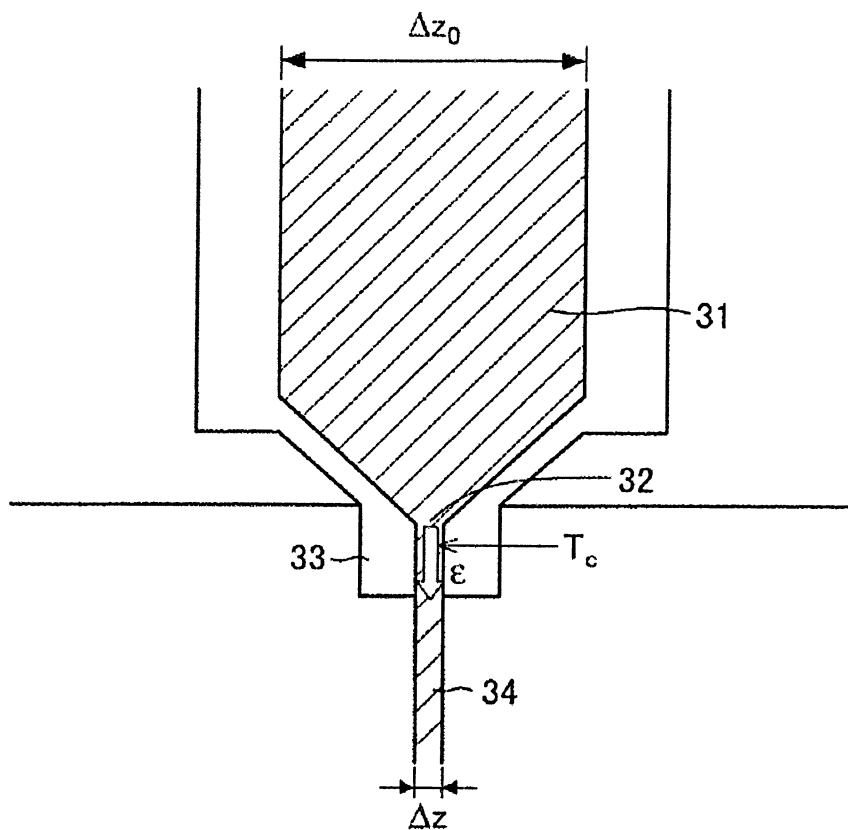
第二圖



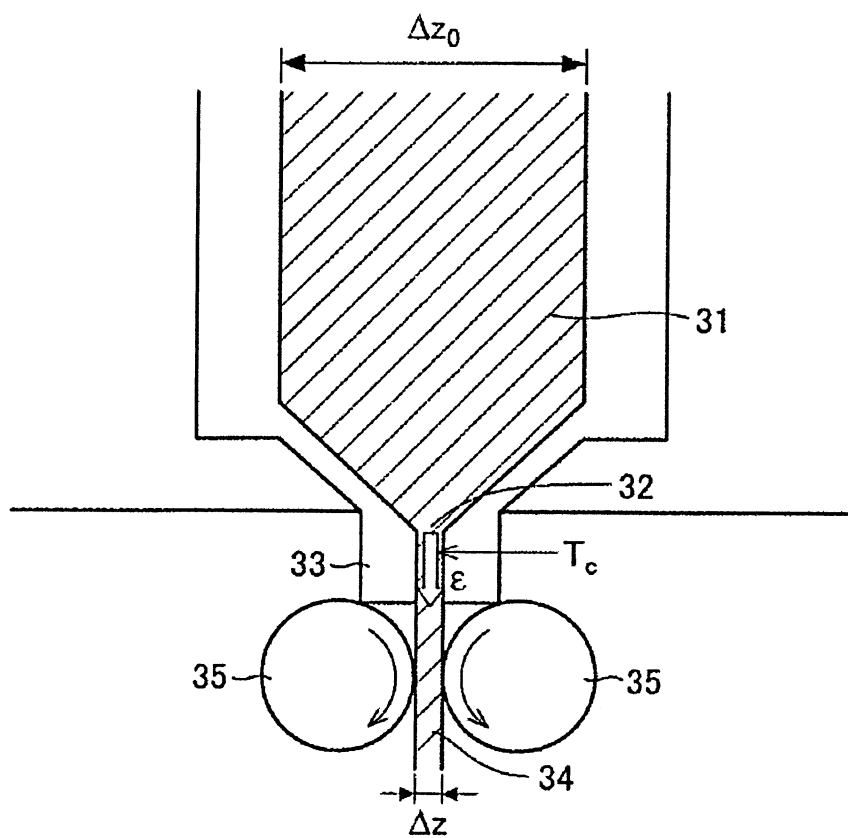
第三圖



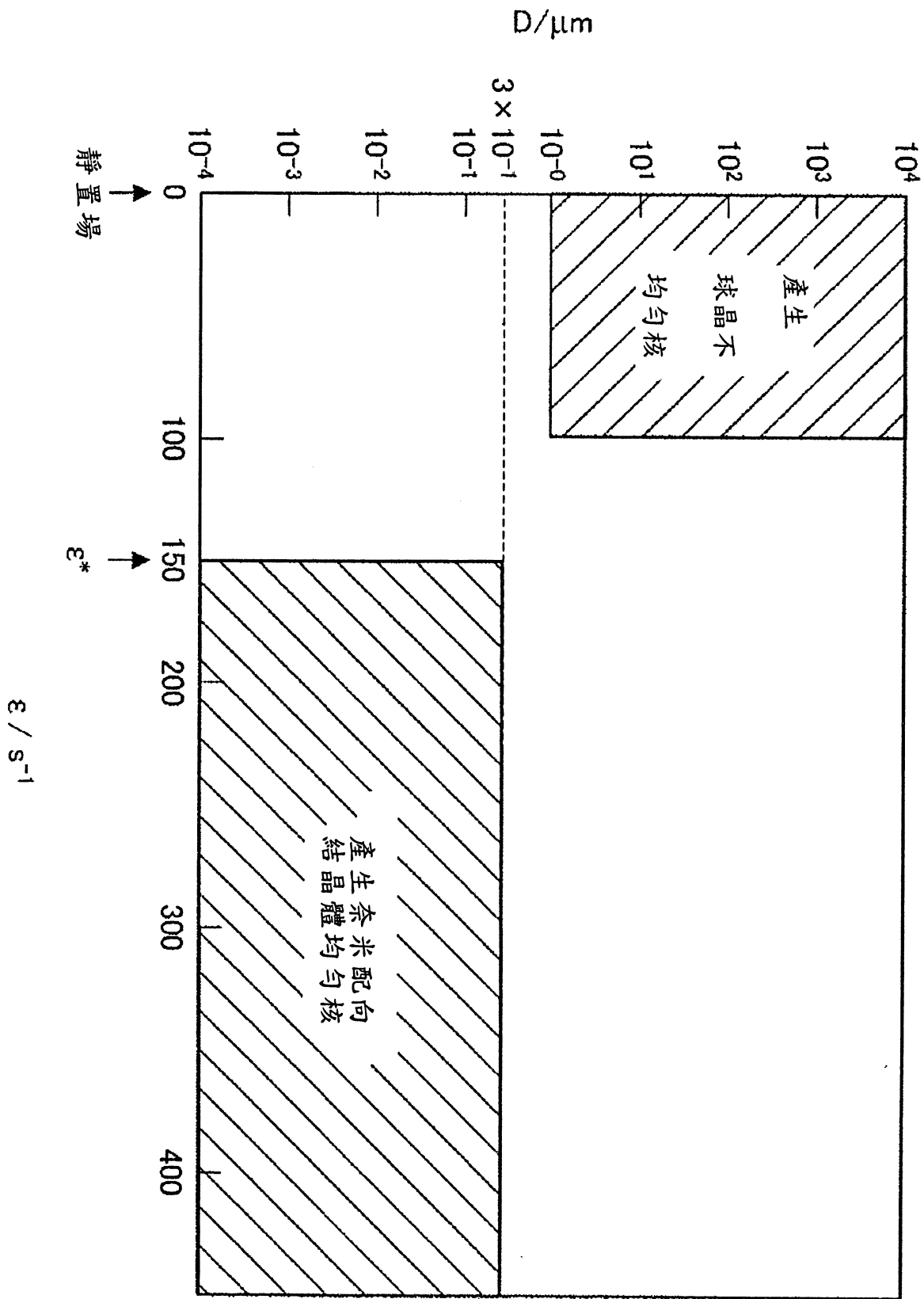
第四圖



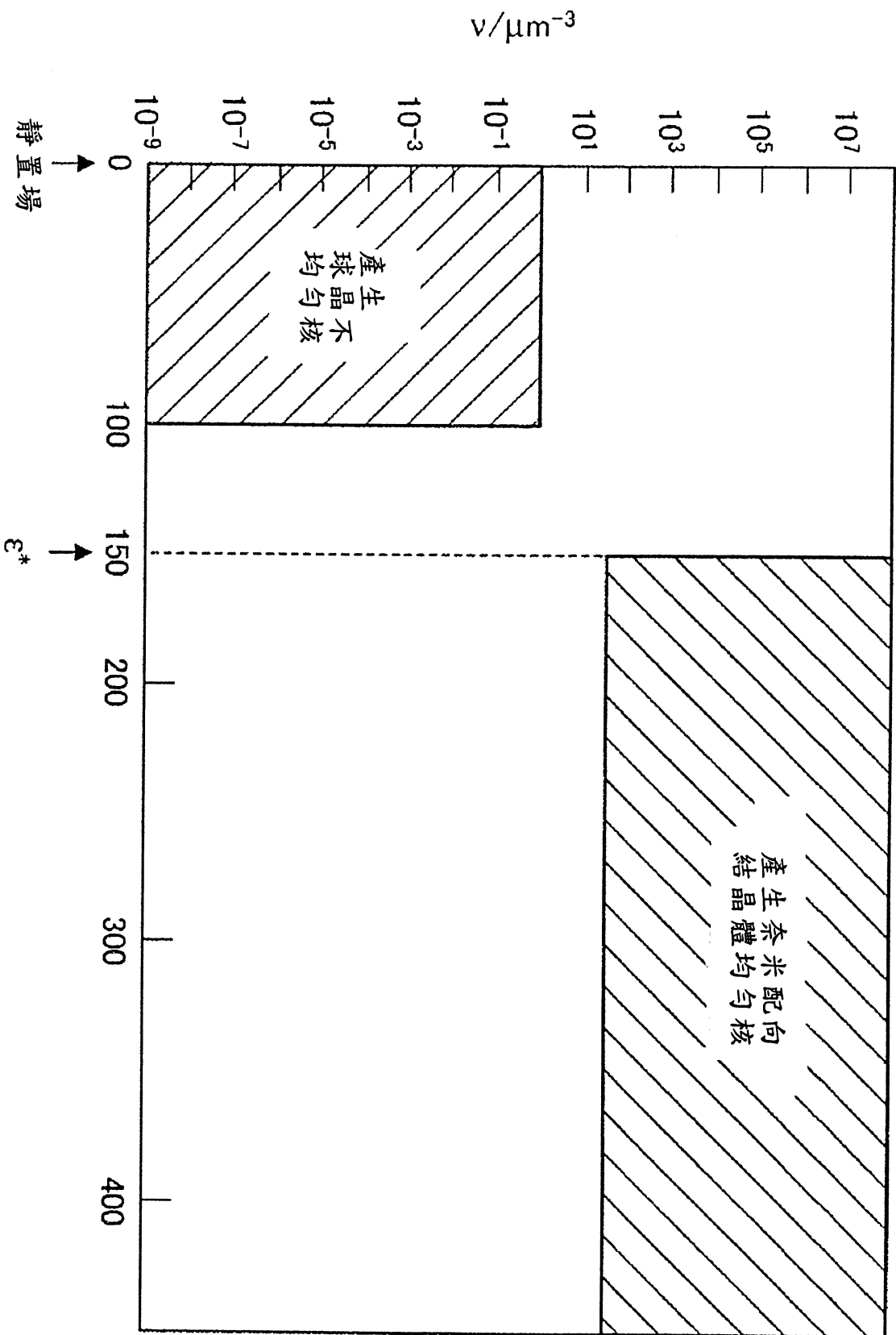
第五圖



第六圖

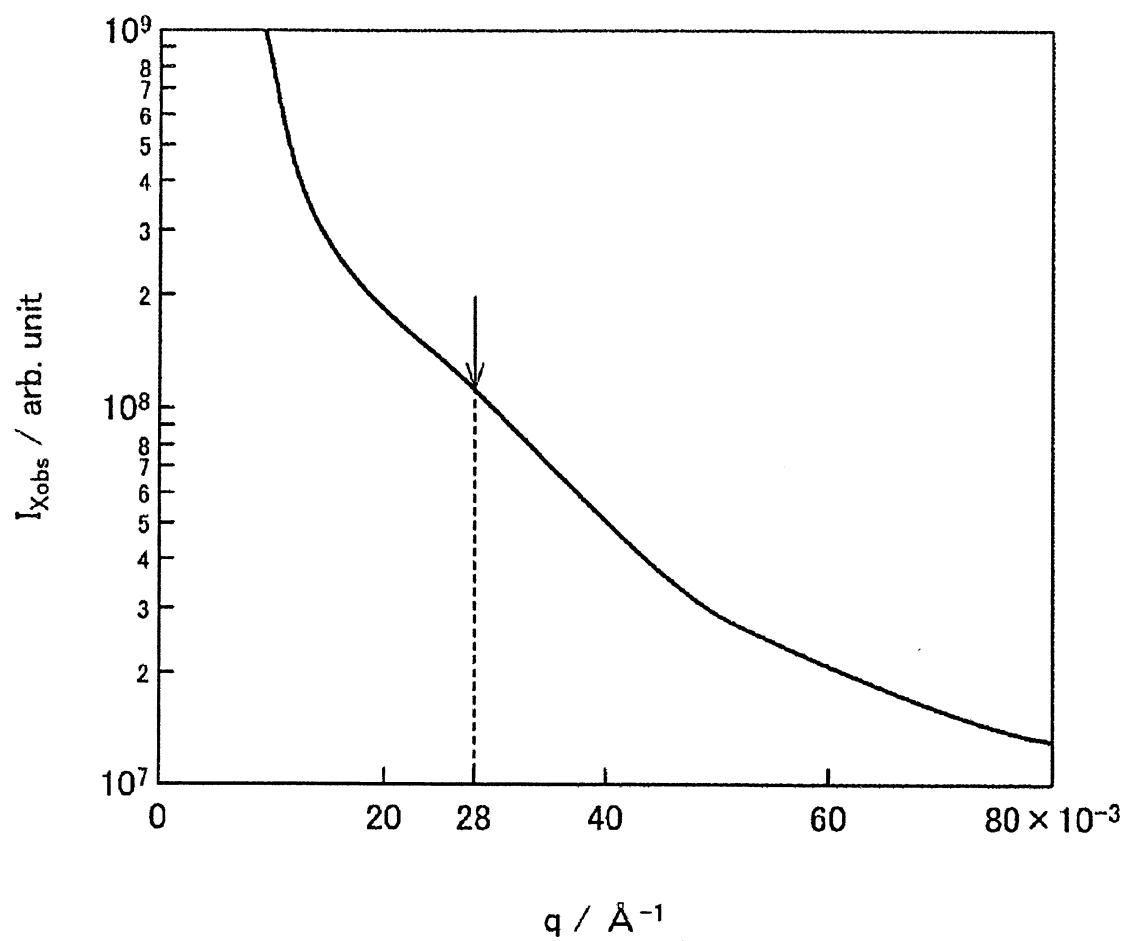


第七圖



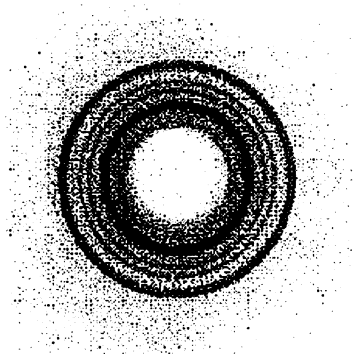
$\epsilon^* / \text{s}^{-1}$

第八圖



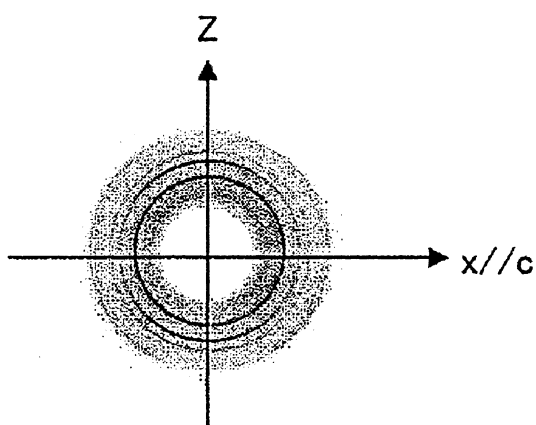
第九圖

(a)



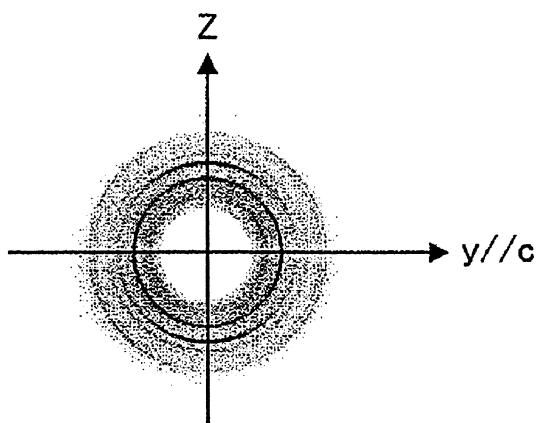
無配向

(b)



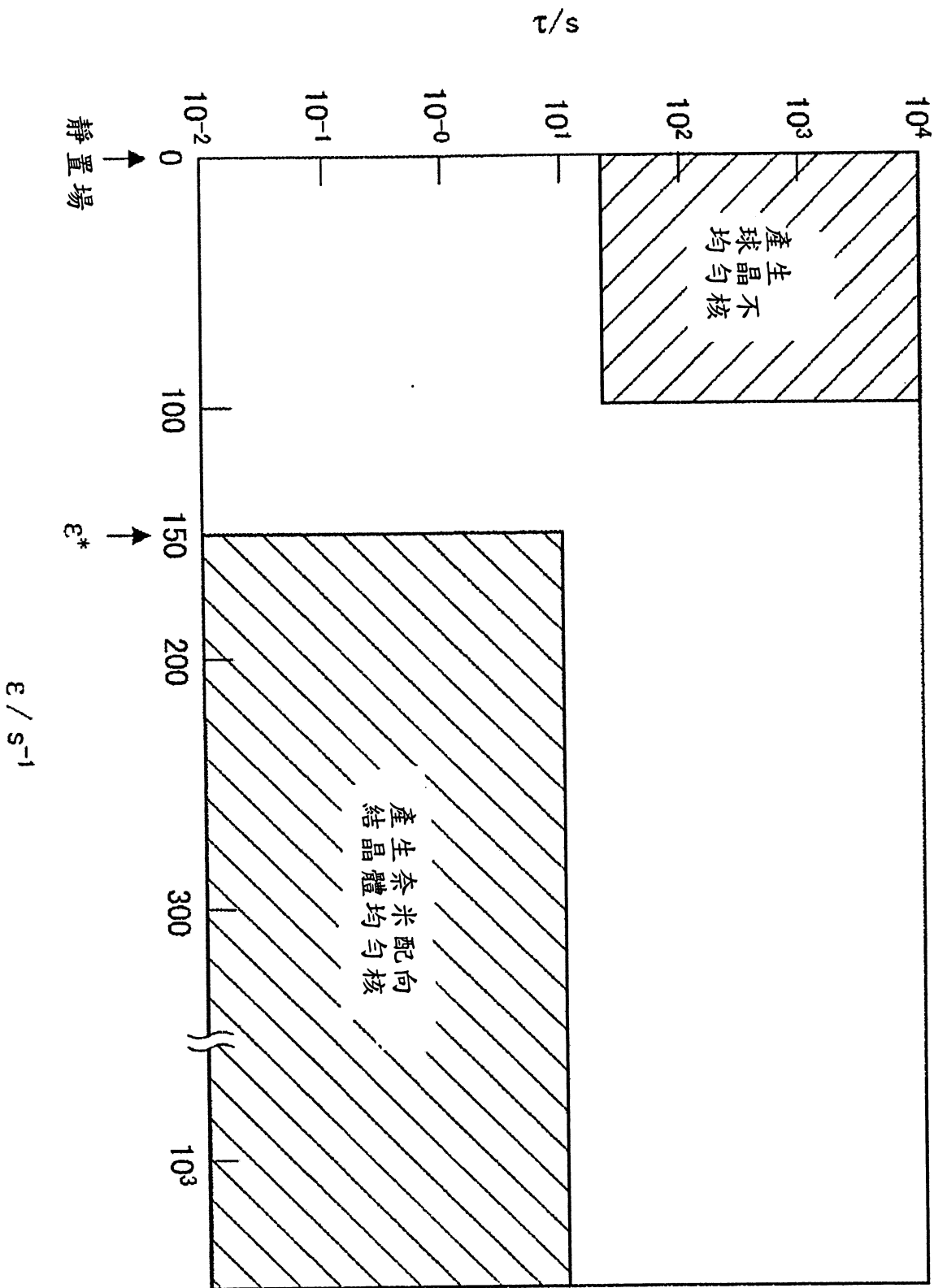
C軸配向

(c)



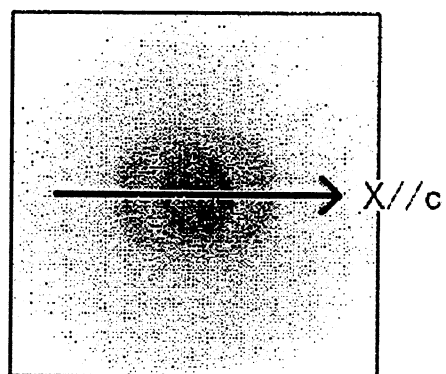
C軸配向

第十圖

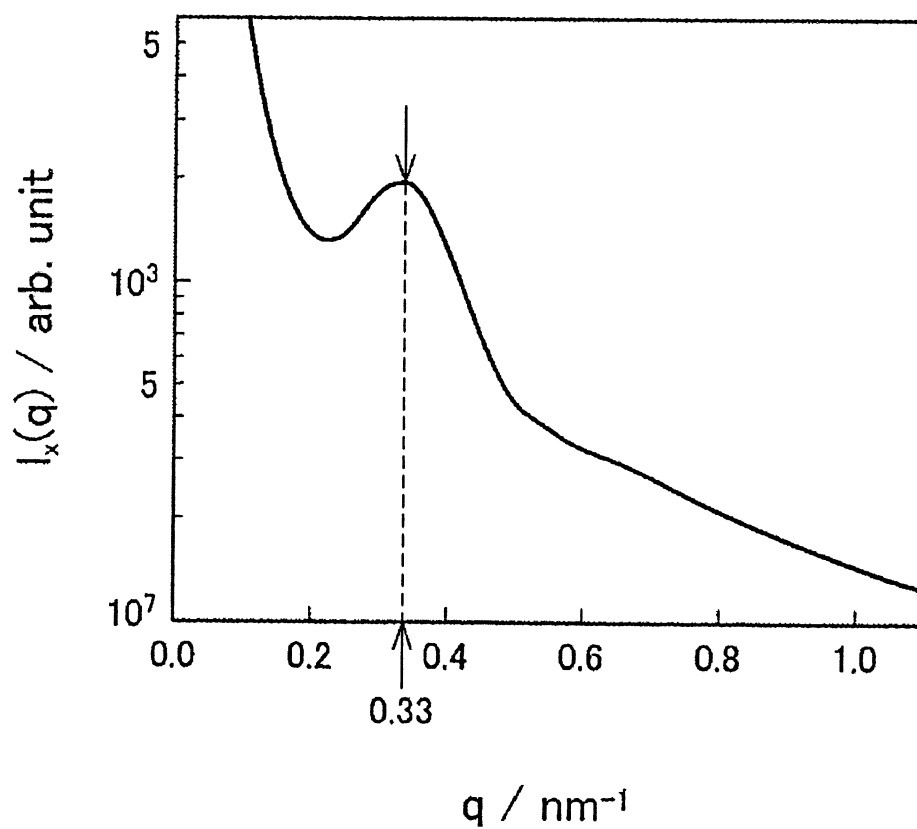


第十一圖

(a)

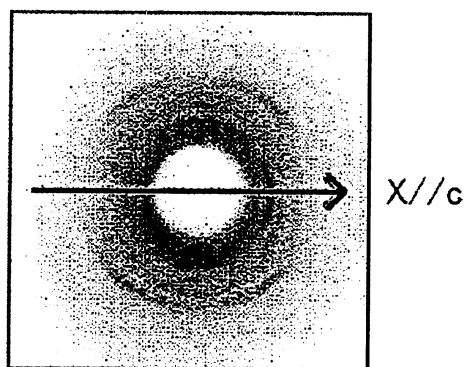


(b)

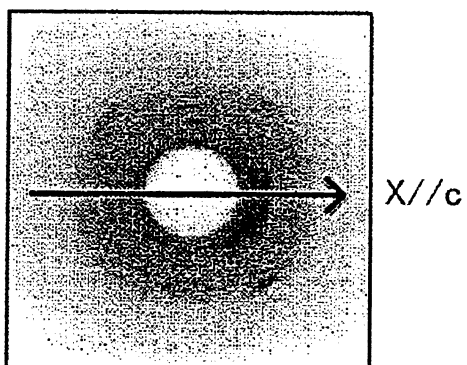


第十二圖

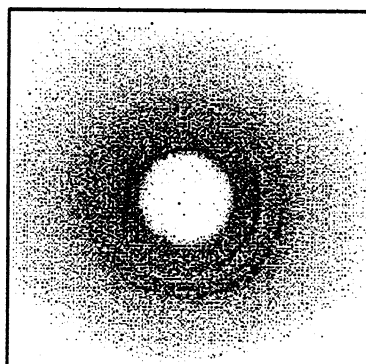
(a)



(b)

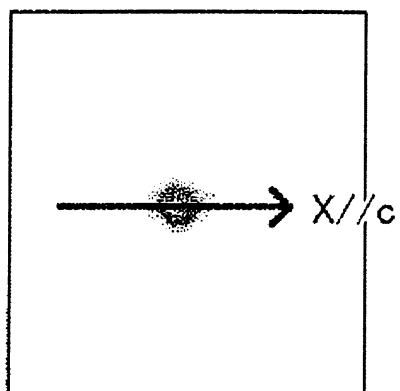


(c)

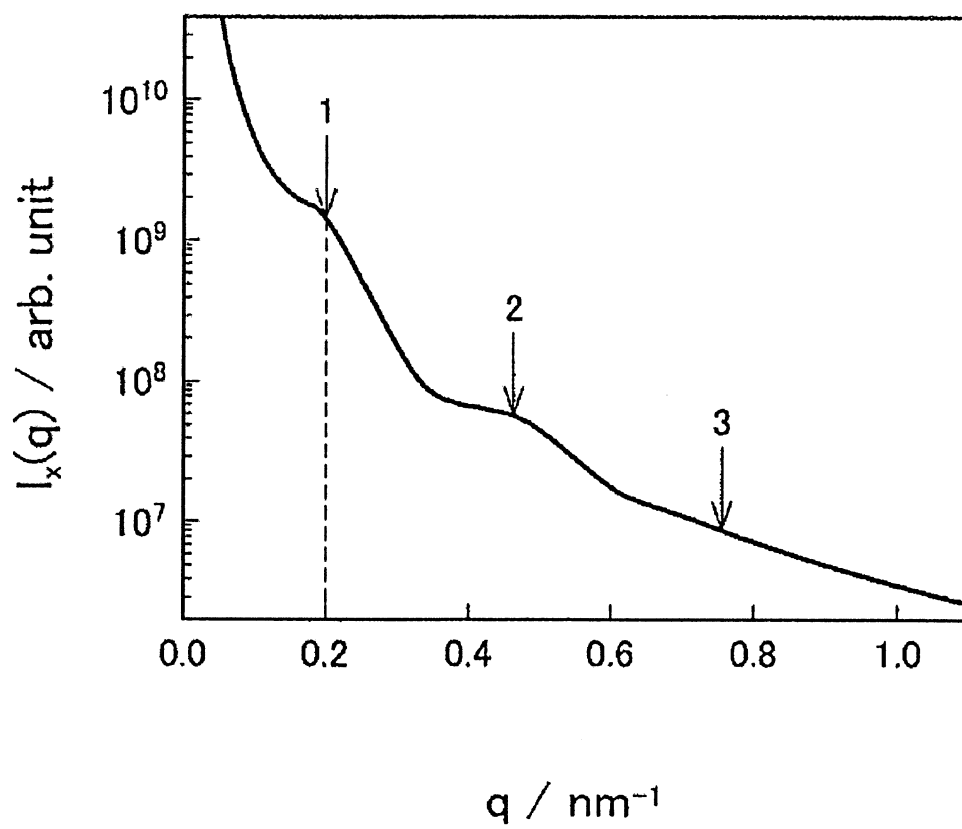


第十三圖

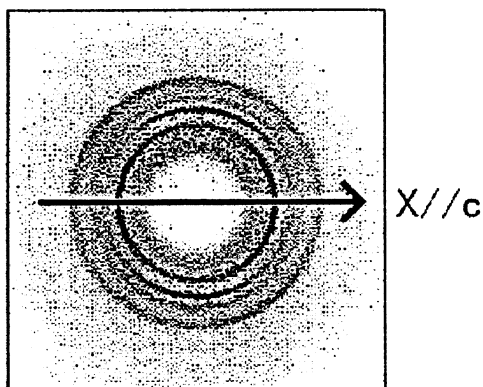
(a)



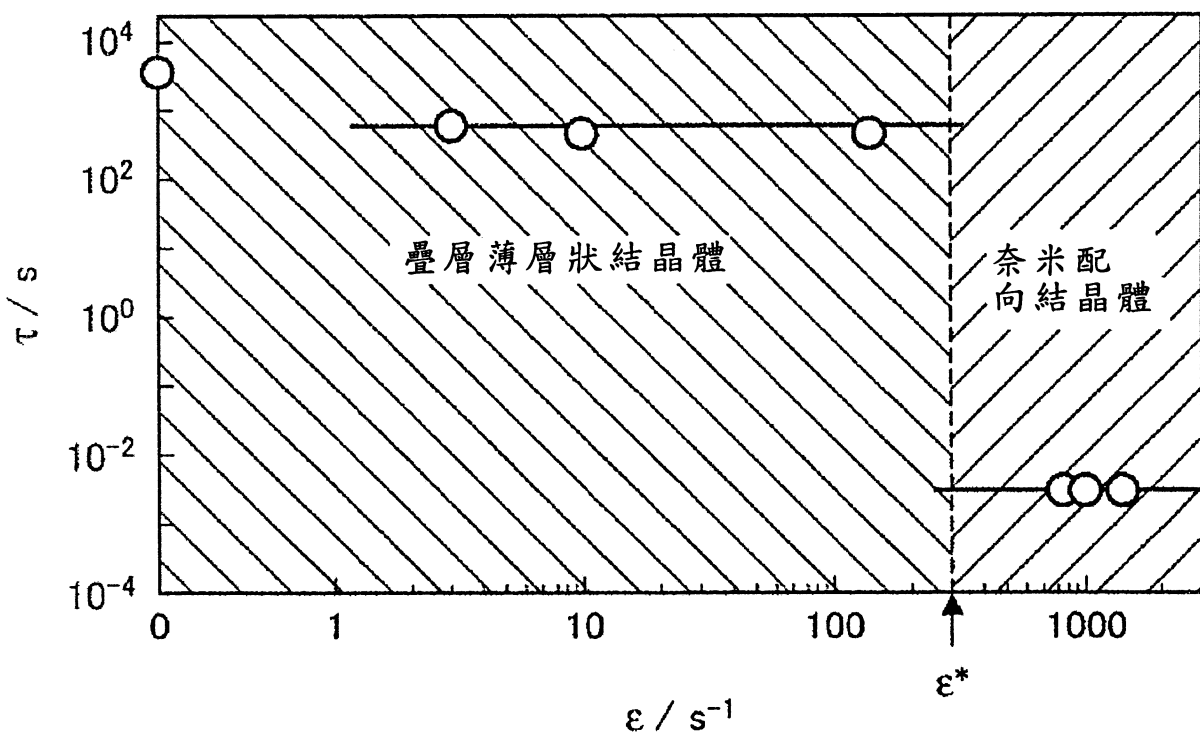
(b)



第十四圖

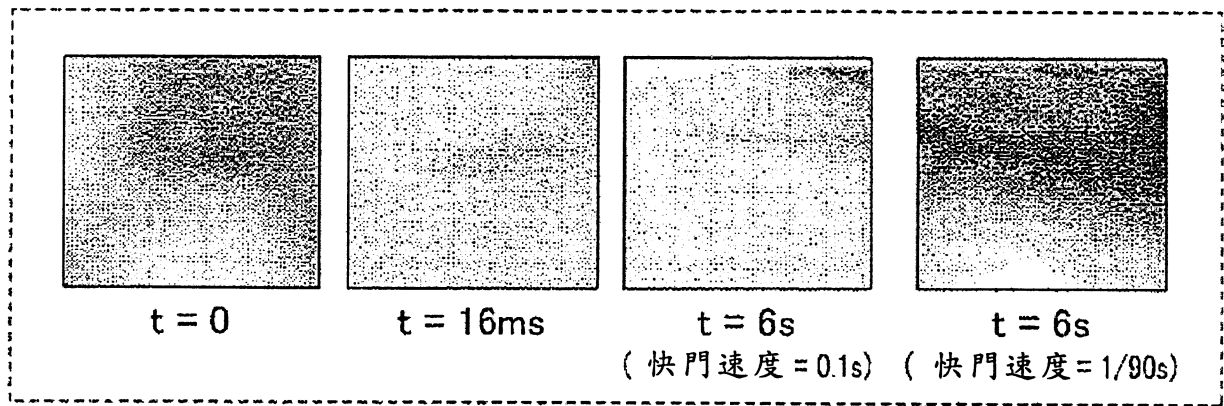


第十五圖

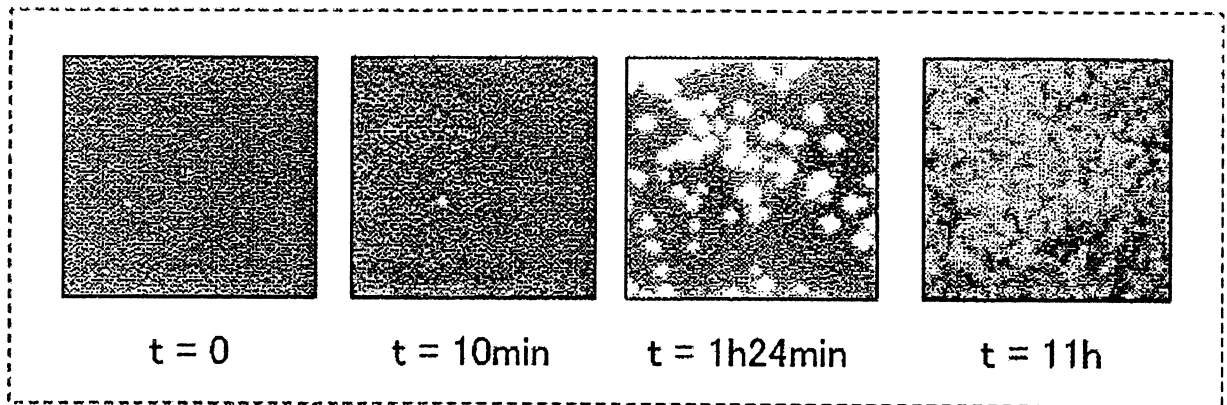


第十六圖

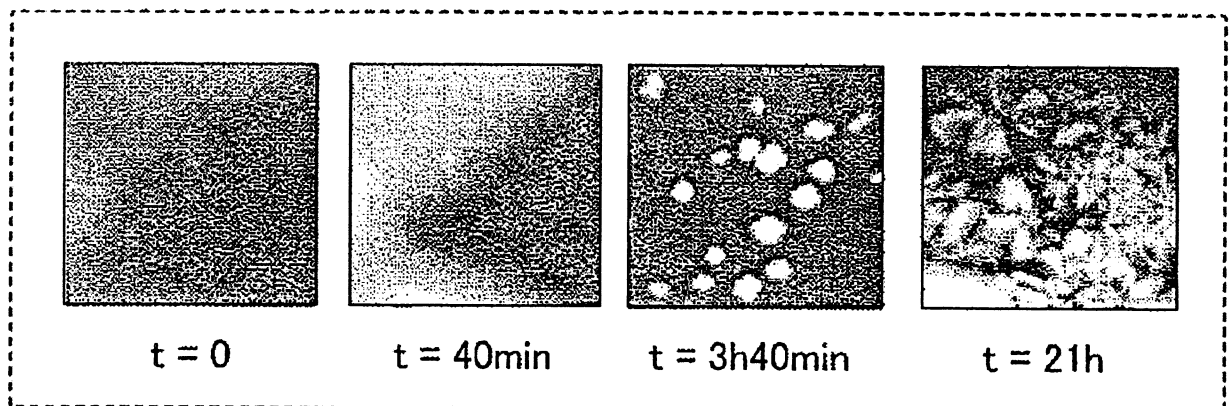
(a)



(b)

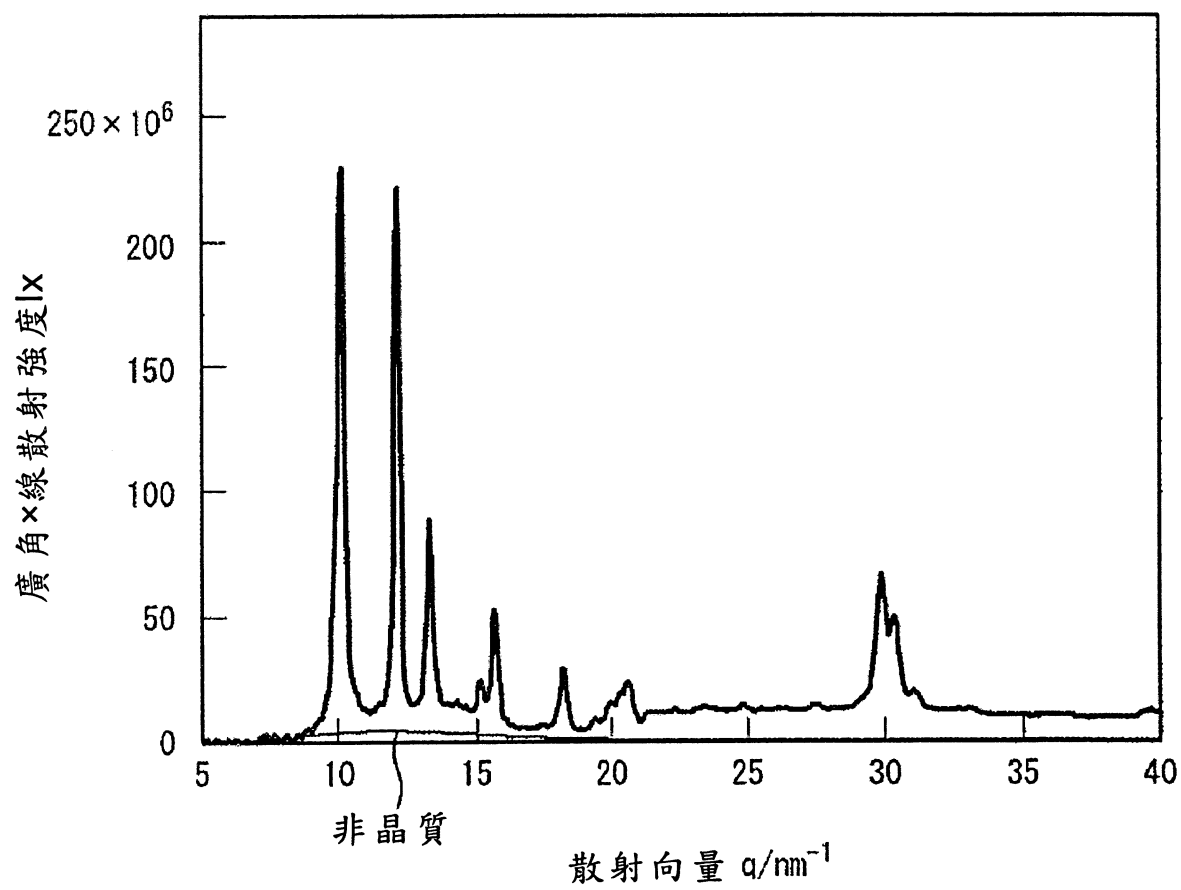


(c)

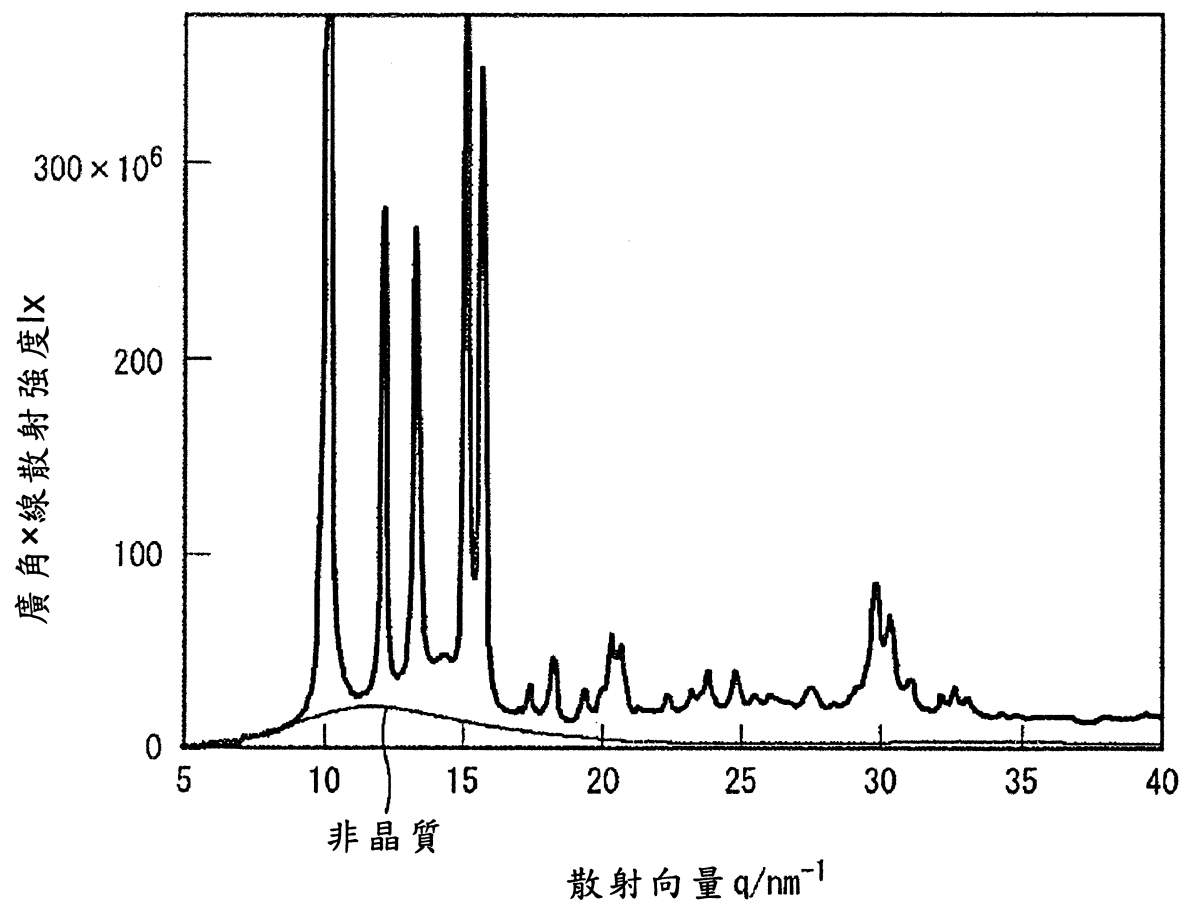


第十七圖

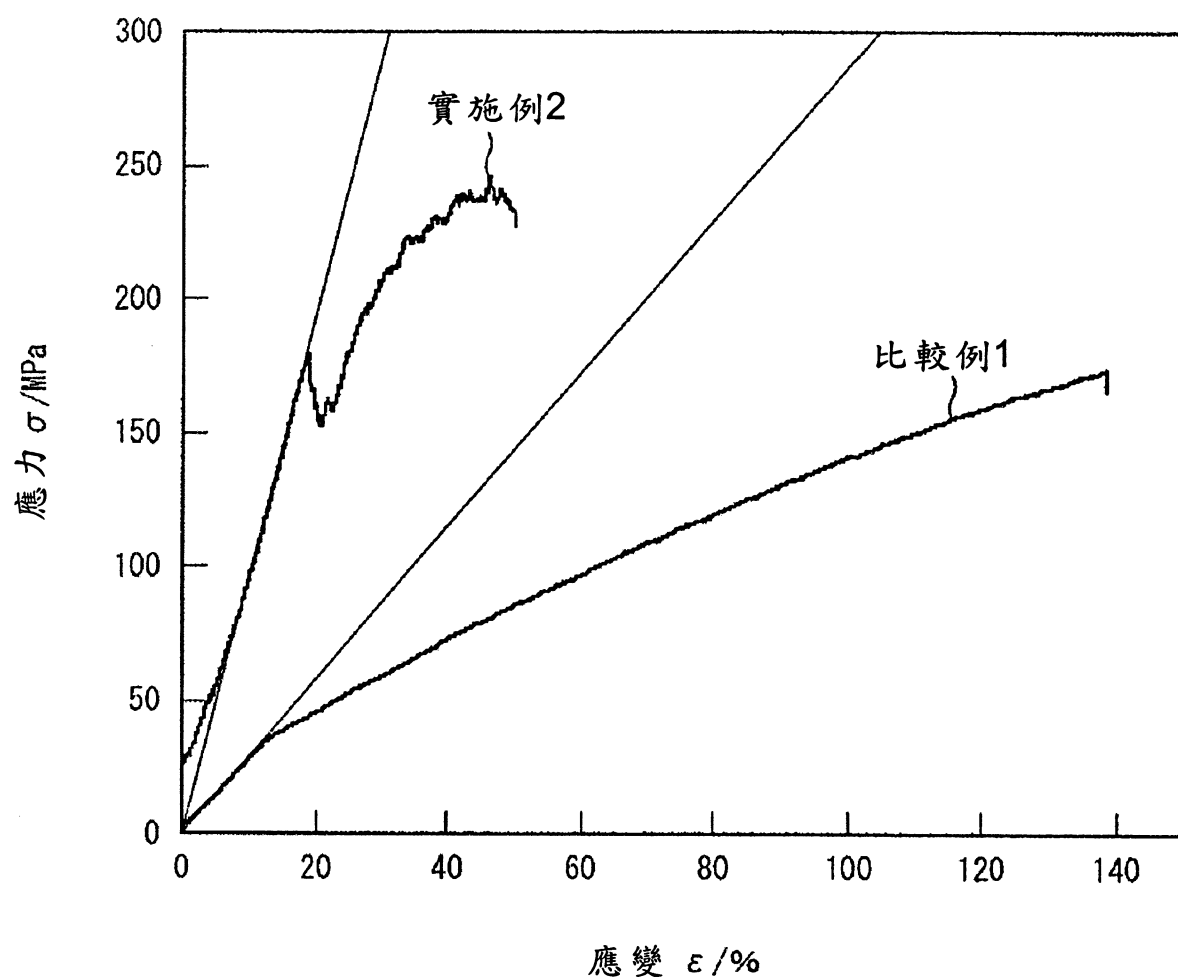
100 μm



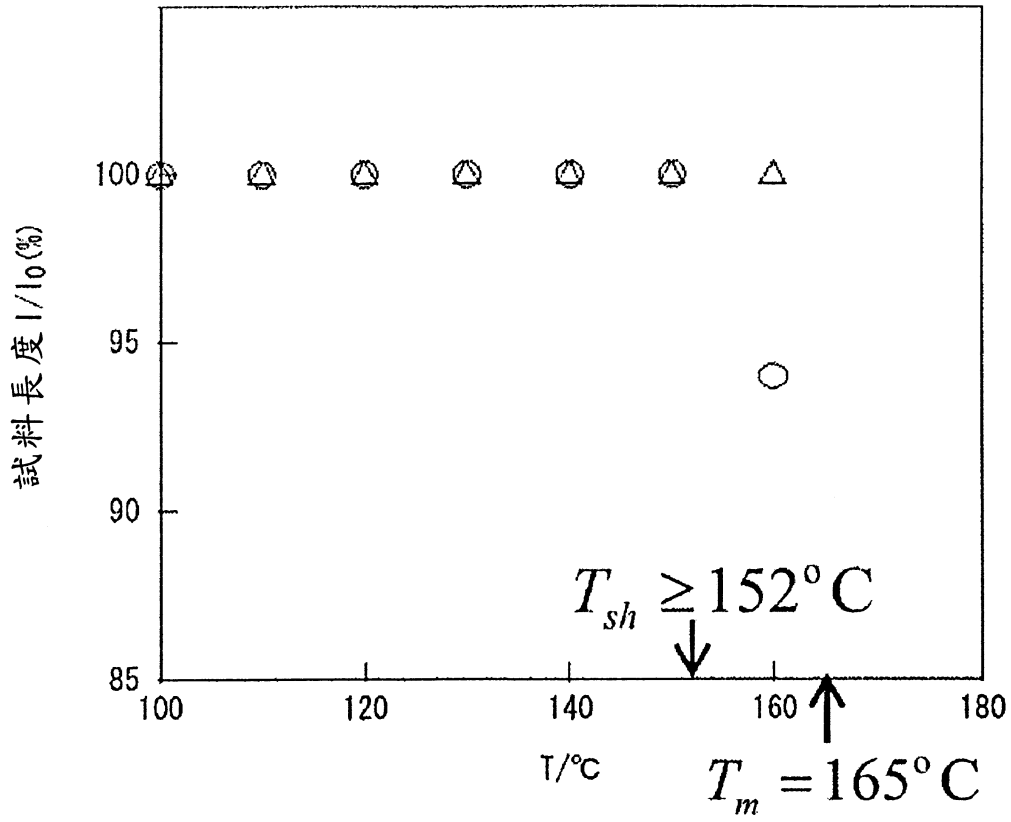
第十八圖



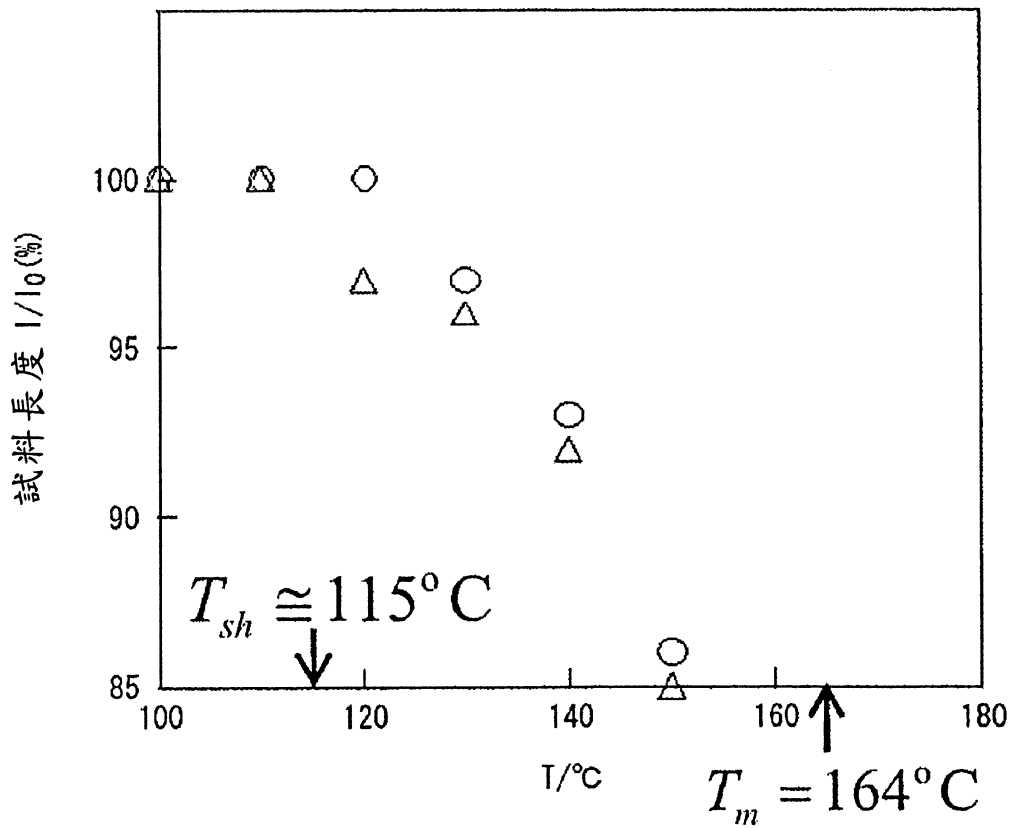
第十九圖



第二十圖

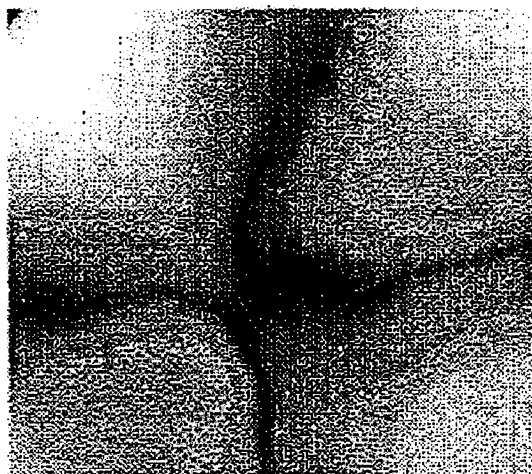


第二十一圖

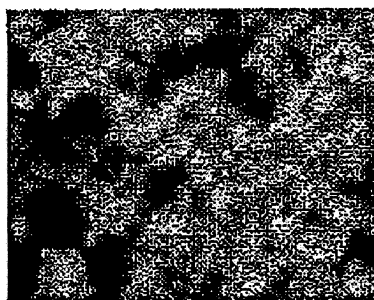


第二十二圖

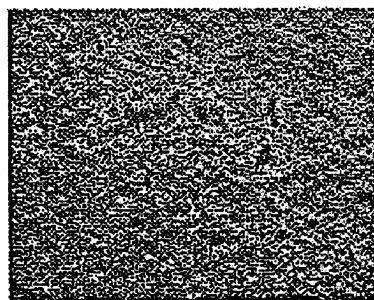
(a)



(b)



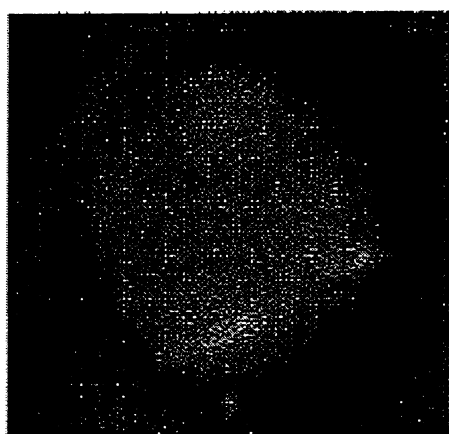
(c)



—
100μm

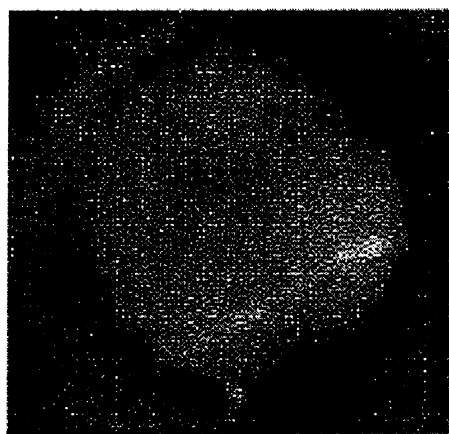
第二十三圖

(a)



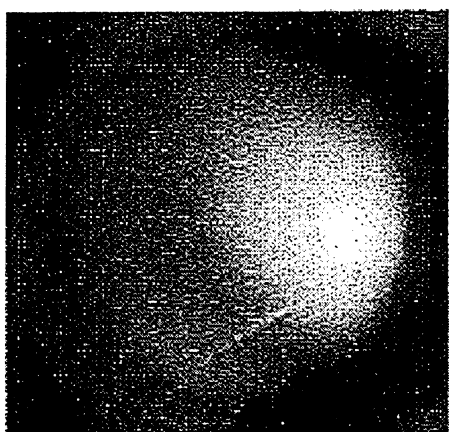
$t=0\text{ms}$

(b)



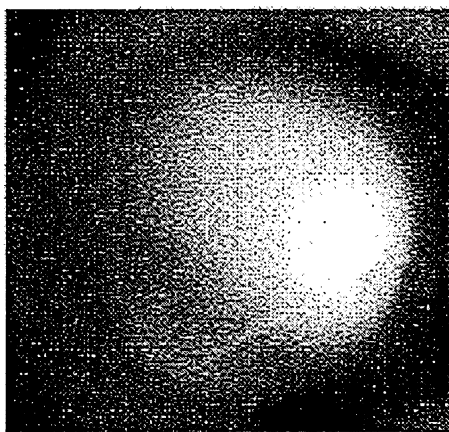
$t=2\text{ms}$

(c)



$t=4\text{ms}$

(d)



$t=10\text{ms}$

500 μm

第二十四圖

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(一)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

1 上部透明板

1' 上部透明板

2 下部透明板

3 高分子熔液

3' 高分子熔液

10 Compression 型結晶化裝置

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：