

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：24201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05634

研究課題名(和文)トポロジカル分子添加による高分子の絡み合い制御およびその結晶化挙動への影響

研究課題名(英文)Effects of addition of topological molecules on crystallization of polymers

研究代表者

竹下 宏樹 (TAKESHITA, Hiroki)

滋賀県立大学・工学部・准教授

研究者番号：80313568

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ポリエチレングリコール(PEG)を対象とし、線状PEGに少量の環状、星型PEGを添加した際に生じる結晶化挙動の変化について検討した。
ある程度分子量の高い環状、星型PEGは線状PEGと相溶し結晶系や結晶ラメラ構造に影響を与えることはなかった。一方、結晶化挙動(結晶核生成および球晶成長)は大きく影響を受けた。結晶核生成は環状、星型添加により促進された。これは、分子運動が活発な末端の減少に起因すると思われる。一方、球晶成長速度は、特定の分子量を有する環状分子を添加したときに著しく低下した。これは、環状分子による絡み合い密度増加のためであると推察した。

研究成果の概要(英文)：Effects of addition of cyclic and star-shaped poly(ethylene glycol) (PEG) were investigated for crystallization of linear PEG.
While, by the addition of cyclic and star-shaped PEG, crystal structure and higher-order structure were not effected, crystallization kinetics strongly showed strong dependence on the addition of such topological molecules.
Addition of cyclic molecules suppressed the growth rate of the spherulite, especially for a cyclic PEG with a certain molecular weight. This may be because of increase of entanglement by topological effects.

研究分野：高分子物性・高分子構造

キーワード：高分子 結晶化 トポロジカル分子 SAXS 球晶成長

1. 研究開始当初の背景

近年、合成技術の進歩により様々な特殊構造高分子の合成が可能になり、それを利用した新規物性制御法が提案されている。動的な架橋点を有する環動ゲルがその代表例であるが、共有結合や物理化学的相互作用を介さないいわばトポロジカルな相互作用による物性の発現は、まさに高分子特有の現象であり、今後も様々な応用が期待される。

このようなトポロジカルな相互作用が高分子の絡み合いに特に大きな影響を及ぼし、よく知られた線状の高分子とは異なる得意なレオロジー特性を示すことは想像に難くない。実際、このような相互作用の存在が溶融状態におけるレオロジーに強く作用することは広く知られており、その解明を目指した研究も行われている。

さらに、溶融状態におけるレオロジー特性の変化は、高分子の結晶化速度にも影響を与える。一般に、結晶化速度は結晶核の生成速度と結晶成長速度に分けて議論される。レオロジーに現れる分子運動性の変化は主として結晶成長速度への影響として表出すると考えられる。また、分子構造の特殊性が局所的な分子密度の違いや環状分子が末端を持たないことに起因する結晶核生成速度への影響も考えられる。実際、工業的に合成され広く使用されている高分子の中には、合成時に不可避免的に混入する環状分子が、成形加工性や最終製品の物性に影響を与えることが知られており、そのメカニズムの解明が求められている。

このようなトポロジカル高分子の結晶化に関する研究は、いくつかのグループにより報告されているが、しかし、試料の大量合成が困難であることもあり、未だ定量的で詳細な議論に至っていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、各種トポロジカル分子（環状や星型といった特殊構造高分子）の結晶化の特異性とその発現メカニズムを明らかにすることを目的としている。

本申請研究では、線状高分子に少量の環状高分子を添加することによる分子密度変化、末端運動性変化、絡み合い密度変化に着目し、それが高分子の結晶化に与える影響を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

平衡融点がおよそ 60 で取り扱いやすく、また球晶が比較的大きく成長するため観察が容易であることから、ポリエチレングリコール (PEG) を試料とした。線状 PEG (L-PEG) に環状および星型の PEG (R-PEG および S-PEG) を 5wt% 添加したときの結晶化挙動を観察した。L-PEG には数平均分子量 9800 のものを用いた。この線状高分子に添加する分子として、様々な分子量を有する R-PEG および腕鎖が 3 本の S-PEG (数平均分子量 12000)

を用いた。L-PEG および S-PEG は Polymer Source 社より購入したものをそのまま用いた。R-PEG の合成は (有) 新成化学 (<http://www.schem.jp>) に依頼し、数平均分子量 1400 から 4000 のものを用いた。また、低分子量の環状物として、各種クラウンエーテルも用いた。

添加後の高分子濃度が 5wt% となるように調整したクロロホルム溶液から溶媒キャストしたものを測定試料とした。転移温度の決定には示差走査熱量測定 (DSC) を用いた。結晶構造の解析には X 線回折 (WAXD) を、結晶ラメラ構造の解析のために小角 X 線散乱法 (SAXS) を用いた。球晶成長速度 G 、核生成数 N 、核生成速度 I の測定は偏光顕微鏡観察 (POM) により行った。

4. 研究成果

L-PEG/S-PEG および L-PEG/R-PEG ブレンド系の DSC 測定結果は、いずれの試料においても単一の融解ピークを示し、また、S-PEG、R-PEG 分率の増加にともない融解温度は低下した。今回は平衡融点の評価にまでは至らなかったが、上記結果より L-PEG/S-PEG、L-PEG/R-PEG 系ともに相溶系であることを示していると考えた。また、WAXD 測定の結果、S-PEG、R-PEG ともに L-PEG と同様の回折ピークを示し、結晶系に変化は無いことを確認した。以上より、R-PEG、S-PEG ともに溶融状態で L-PEG と相溶し、ともに結晶化すると考えられる。

SAXS 測定により決定された結晶ラメラ間距離 (長周期) の組成依存性を Fig. 1 に示す。純粋な L-PEG ($\phi_{L-PEG}=1$) において 16.6 nm 程度であった長周期は、比較的低分子量の添加物を加えると添加量に依存して増大した。溶融状態では相溶していた添加分子が結晶化時に結晶ラメラ間へと排除されたことを意味する。一方で、比較的高分子量の S-PEG を添加した場合は、長周期は組成に依存せず、添加したトポロジカル分子も線状 PEG とともに結晶化していることを示唆した。

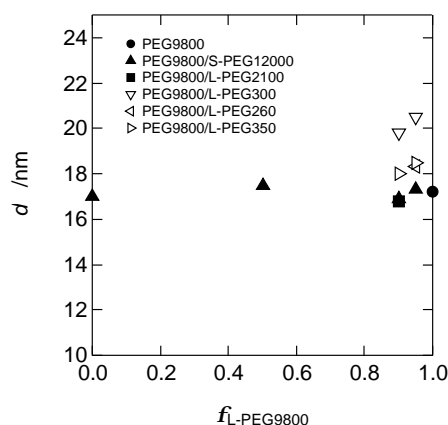


Fig. 1 線状 PEG に各種トポロジカル分子をブレンドした時の長周期の組成依存性。

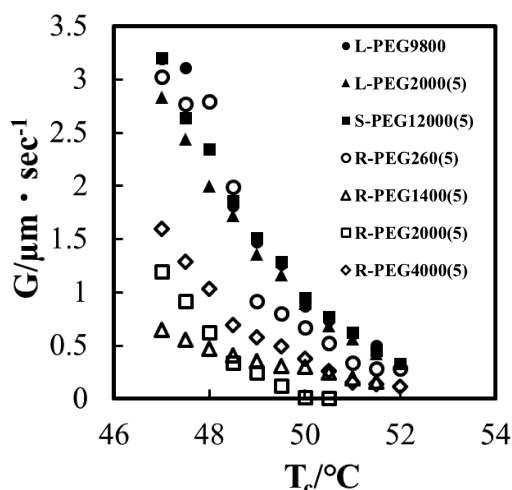


Fig. 2 分子量 9800 の L-PEG に各種トポロジカル PEG を添加した時の球晶成長速度の温度依存性。試料名の数字は添加した PEG の分子量、括弧内の数字は添加量を示す。

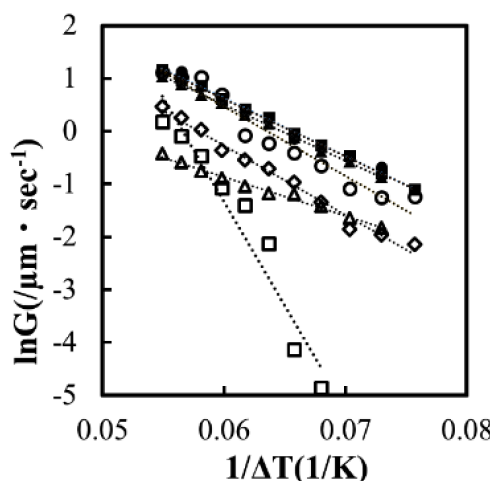


Fig. 3 分子量 9800 の L-PEG に各種トポロジカル PEG を添加した時の球晶成長速度のアレニウス型プロット。みかけの活性化エネルギーは、分子量 2000 の環状分子を添加した試料において際立って高い。凡例は Fig. 2 と同じ。

結晶化速度を成長速度 G と核生成速度 I の両面から検討した。まず、POM 観察により、球晶サイズの時間変化を求め、それを球晶成長速度 G として温度に対してプロットしたものを Fig. 2 に示す。測定した試料の中で最も球晶成長が速いのは L-PEG 単体であるが、そこに S-PEG を添加しても、 G はそれほど変化しなかった。一方で、L-PEG に R-PEG を加えた系においては、球晶成長速度が著しく低下しているのがわかる。また、その低下の程度は、加える R-PEG の分子量に依存していた。

ここで、平衡融点として L-PEG のものを全ての試料に対して適用し、過冷却度 ($T_m^0 - T_c$) の逆数に対して結晶化速度 G の対数

をプロットした (Fig. 3)。このアレニウス型プロットにより評価した結晶化の活性化エネルギーは、分子量 2000 の環状分子を添加した系において特異的に大きくなった。これは線状分子が環状分子に入り込むことによって絡み合いが増加し分子拡散が妨げられることにより、球晶の成長が妨げられたためであると考えられる。すなわち、環状分子の分子量が小さいときには、環内に他分子が入り込む確率が小さく、また、分子量が大きい場合には環状分子としての特性が生じにくいためであると考えられる。しかし、2000 という分子量が何に支配されて決まっているのかまでは解明出来なかった。

さらに、見かけの活性化エネルギーの分子量による差異は高温においてより顕著であり、からみ合い効果が結晶化速度の遅い高温側でより顕著であることを示す。環状分子添加が結晶化速度に影響を与えることが出来る条件が、分子の絡み合いが解ける時間と関係するのかもしれない。

トポロジカル分子添加が核形成速度に与える影響について検討した。核形成速度は球晶の生成速度に等しいと仮定し、球晶生成数 N (個/mm²) を様々な温度で評価した。その結果、R-PEG、S-PEG 添加により球晶生成数は増大することがわかった。これは環状分子、星型分子においては、自由な末端が拘束され分子運動が抑制されていること、および分岐点周辺の分子密度の増大が生じやすいことによると考える。

本申請研究により、トポロジカル分子添加が高分子結晶の核生成と成長の両面に影響をあたえることが明らかとなった。今後は、結晶化速度変化のメカニズムを更に明らかにすべく、詳細な検討が必要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

“Anionic Polymerization of 2 Hexyl[3]dendralene”

Yuki Takamura, Katsuhiko Takenaka, Tomoyuki Toda, Hiroki Takeshita, Masamitsu Miya, Tomoo Shiomi, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1700046(2018)

“高分子ブレンドの結晶化における成分間相分離の効果”

竹下宏樹, *成形加工*, 28(7), 279-282 (2016)

“高分子の結晶化におけるナノスケール総構造の効果”

竹下宏樹, *成形加工*, 27(7), 280-283 (2015)

[学会発表](計 9 件)

“高分子マイクロゲル濃厚分散系のコロイド結晶化過程”, 第 66 回高分子学会年次大会 (2018/5/29-31)

園田浩平、竹下宏樹、徳満勝久

“ 高分子マイクロゲル濃厚分散系のコロイドガラス化挙動 ”, 第 66 回高分子学会年次大会 (2018/5/29-31)

柴崎和樹、竹下宏樹、徳満勝久

“ 高分子の結晶化における環状分子添加の効果 ”, 第 66 回高分子学会年次大会 (2018/5/29-31)

竹下宏樹、土田紗栄、伊藤博俊、徳満勝久

“ 高分子マイクロゲル分散系の流動性と粒子拡散挙動 ”, 第 15 回高分子物性研究会 (2018/9/8-9)

柴崎和樹、竹下宏樹、徳満勝久

“ 高分子マイクロゲルのコロイド結晶化動力学と構造形成 ”, 第 66 回高分子討論会 (2018/9/20-22)

竹下宏樹、園田浩平、柴崎 和樹、徳満勝久

“ 高分子マイクロゲル分散系の流動性と粒子拡散挙動 ”, 第 66 回高分子討論会 (2018/9/20-22)

柴崎 和樹、竹下 宏樹、徳満 勝久、平尾 浩一

“ 高分子マイクロゲル濃厚分散系におけるコロイド結晶化挙動 ”, 成形加工シンポジア ' 17 (2018/10/31-11/1)

竹下宏樹、園田浩平、柴崎和樹、徳満勝久

“ 高分子マイクロゲル分散系の粘弾性と粒子拡散挙動 ”, 成形加工シンポジア ' 17 (2018/10/31-11/1)

柴崎和樹、第 15 回高分子物性研究会 (9/8-9)

“ 放射光 SAXS によるナノサイズ相空間内における液晶相転移と配向挙動 ”, 第 60 回放射線化学討論会 (2018/9/27-29) 竹下 宏樹、稲畑 哲、徳満 勝久、竹中 克彦、塩見 友雄

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mat.usp.ac.jp/polymer-composite/>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

竹下 宏樹 (TAKESHITA, Hiroki)

滋賀県立大学工学部材料科学科・准教授

研究者番号 : 80313568