

研究種目：若手研究（B）
研究期間：2008～2009
課題番号：20750180
研究課題名（和文）
環状高分子の流動結晶化から探るシシ構造形成に及ぼす結び目絡み合いの役割
研究課題名（英文）
Role of knot entanglement on the formation of shish structure proved by shear induced crystallization of cyclic polymer
研究代表者
山崎 慎一（YAMAZAKI SHINICHI）
岡山大学・大学院環境学研究科・准教授
研究者番号：40397873

研究成果の概要（和文）：

直鎖状ポリエチレン(L-PE)に比べ環状ポリエチレン(C-PE)はシシケバブ構造が生成しにくいことがわかった。これは、C-PEはL-PEに比べて解けやすい絡み合いが多いためであると考えられた。そこで、C-PEマトリックスにL-PEを少量添加し、C-PEに解けにくい絡み合いを導入したところ、結び目絡み合いのような解けにくい絡み合いがC-PEのシシケバブ構造形成に重要な役割を果たすことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

We found that the formation of shish-kebab structure of cyclic polyethylene is more difficult than that of linear polyethylene (L-PE). This indicates that most entanglement species of C-PE are simpler than that of L-PE. In this work, for C-PE, we attempted to introduce more complicated entanglements by blending of C-PE matrix and small amount of L-PE. We clarified that knot entanglements play an important role in the formation of shish-kebab structure of C-PE.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：高分子物理化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：環状高分子、結晶化、流動、絡み合い、シシ構造、核生成

1. 研究開始当初の背景

研究代表者を始めとして多くの研究者によって、シシ構造形成のメカニズムは、流動によって高分子鎖の「絡み合い点」をきっかけに「鎖が伸長」され、伸長した鎖が結晶化することであると報告されてきた。しかしながら、絡み合いが鎖の伸長をどのように促すのか、また、シシ構造中の鎖は完全伸長しているのか、絡み合いは解消されているのか否かなど、シシ構造形成過程には本質的に不明な点が多い。

一方、鎖状分子である高分子の絡み合いトポロジーは、解消が容易な絡み合い（ねじれ絡み合い）や解消が困難な絡み合い（結び目絡み合い）などに階層化されていることを、研究代表者は実験的に明らかにした。

流動下で高分子鎖が伸長するためには、解消困難な絡み合いの存在が有利に働く（ピン留め効果）が、絡み合いは伸びきり鎖結晶であるシシ構造内部に取り込まれることはできないので、シシ構造が成長していく段階では不利に働く（自己毒作用）と考えられる。そこで、末端の存在に由来する「結び目絡み合い」が存在しないため、解消困難な絡み合いがほとんどなく、絡み合いが解けやすい「環状高分子」を用い、絡み合いの種類を限定することで、シシ構造形成に及ぼす絡み合いの役割の分子論的メカニズムが明確になると考えた。

2. 研究の目的

高分子の成形加工（射出成形や紡糸工程など）において最も広く用いられている流動場において結晶化を行うと、繊維状結晶（シシケバブ構造）が生成することは古くから知られている。このシシケバブ構造の中心部（シシ）は、分子鎖が

繊維軸方向に伸びきって配列した伸びきり鎖結晶であり、高強度かつ高融点（高耐熱性）という優れた性質を持っており、超高強度繊維やナノファイバーコンポジットなどへの応用が展開されている。

本研究の目的は、シシ構造形成に必要不可欠と指摘される高分子鎖の「絡み合い」のうち、解消困難な複雑な絡み合いがほとんどない（換言すると、絡み合いが解けやすい）「環状高分子」の流動場結晶化観察を通じて、シシ構造形成に及ぼす「絡み合い」の役割の分子論的実体解明を行い、構造中に絡み合い由来の欠陥の少ない理想的なシシ構造を得る方法を確立することである。

3. 研究の方法

環状高分子試料として、修飾型Grubbs触媒によるシクロオクテンの開環メタセシス拡大環化重合によって調製される環状ポリオクテンを水素化した環状ポリエチレン(C-PE)を用いた。この重合法は既に確立された方法であり、従来法である直鎖状高分子前駆体の両末端基のカップリング反応を経由した環状高分子合成法に比べ、収率がよく、環状高分子と未反応直鎖状高分子前駆体等とを分別する必要がないという優れた利点を有している。調製した環状ポリエチレンの化学構造を現有のNMRおよび赤外分光計で確認し、分子量 M_w およびその分布を固有粘度測定とGPCによって行った。

環状ポリエチレン試料にせん断流動を印加して結晶化させ、シシ構造形成過程をその場観察するために、せん断印加機構を組み込んだ顕微鏡用加熱ステージを用いた。シシ構造形成の初期過程を偏光下で観察するために、光

学性能に優れた高感度・高解像度顕微鏡画像記録システムを用いた。この直接観察によって、シシ構造形成における、せん断速度・歪み量、過冷却度($\cdot T$)依存性を明らかにした。得られたシシ構造の形態観察を走査型電子顕微鏡で行った。

結び目絡み合いのシシ構造形成に及ぼす影響を定量的に評価するために、環状ポリエチレンと分子量がほぼ同じ直鎖状ポリエチレンとのブレンド系を試料として用いた。直鎖状ポリエチレンのみが結び目絡み合いを形成できることを利用し、環状と直鎖状のブレンド比を変えることにより、系中の結び目絡み合い量を定量的に変化させることができる。

直鎖状ポリエチレン(L-PE)については、第2世代Grubbs触媒を利用して、環状ポリエチレンと同様の方法で調製した。

4. 研究成果

偏光顕微鏡観察によって、C-PEの流動誘起結晶化においても繊維状結晶の生成を確認した。この結晶の融点は、静置下で観察される球晶のそれよりも高く、SEMで観察された形態と合わせて、シシ構造であると判断した。高分子の成形加工で重要な流動場における結晶化の実験的研究は、金谷ら(京都大)、鞠谷ら(東京工業大)、斎藤ら(東京農工大)、Prof. B. Hsiao(U. S. A.)、Prof. J. Kornfield(U. S. A.)、Prof. B. Monasse(France)など、近年非常に盛んに行われ、流動場におけるシシ構造形成メカニズムに関心が集まっているが、環状高分子であってもシシ構造形成を見出したのは、本研究が初めてのことである。

C-PE($M_w=115000$)とL-PE($M_w=65000$)のシシ生成速度 I を $\cdot T^2$ に対して整理すると、C-PEとL-PEの実験値はともに傾き C の等しい直線となり、C-PE、L-PEともにシシ生成の起源がbundle核生成であることがわかった。

続いて縦軸切片 I_0 について比較すると、C-PEの I_0 に比べて、L-PEのそれは1桁程度大きく、C-PEはL-PEに比べてシシ生成が困難であることがわかった。融液中で絡み合った高分子鎖に流動を印加すると、絡み合い点を起点として高分子鎖が伸長された配向融液が生じる。この配向融液から、分子鎖が束状になったbundle核を生成し、伸びきり鎖結晶シシへと成長していくと考えられるが、絡み合いの量が少なく、かつ解けやすい絡み合い(非knot型)が主たる絡み合いであるC-PEは、L-PEに比べ、上述の伸長鎖からなる配向融液の形成が困難であると考えられる。このことがC-PEの I_0 がL-PEのそれに比べて小さいことの原因である。また、分子量が同一の環状高分子の絡み合い量は直鎖状高分子のそれと比べて1/5程度であること、絡み合い量と分子量の関係から、C-PEの絡み合いの量はL-PEの約2/5程度と見積もることができる。絡み合い量と配向融液密度が比例すると仮定すると、 I_0 の1桁程度の違いを説明するには十分でない。これは、シシ生成に対して、単に絡み合い量だけではなく、絡み合いの種類を考慮する必要性を示唆している。すなわちC-PEは、L-PEとは異なりknot型等の複雑な絡み合いを構築できない効果が大いことが示唆される。

また、C-PE($M_w=43600$)について流動結晶化を行ったところ、局所的なシシの生成は観察されたが、生成速度を測定するのに十分な量は観察できなかった。そこで、C-PE($M_w=43600$)に少量のL-PE($M_w=65000$ 、3 wt%)をブレンドし流動結晶化を行ったところ、生成速度を見積もるのに十分な量のシシの生成を確認した。ブレンドPE(C/L-PE)はC-PE($M_w=115000$)単体よりかなり高い温度で結晶化し、C/L-PEの I は、L-PE($M_w=65000$)のそれと同等な高い値を示した。このことから、解けやすい絡み合いしか持たないC-PEに、

L-PEが有するknot型などの複雑な絡み合いを少量導入することによって、シシの生成が促進されたことが分かった。これにより、シシ生成には、knot型などの複雑な絡み合いが重要な役割を果たしていることが示唆された。

本研究によって「絡み合いの種類」がシシ構造形成に及ぼす影響が明らかにされ、未だ不明な点の多い高分子の結晶高次構造形成過程に及ぼす絡み合いの役割の実体解明に対して、ブレイクスルーとなる可能性を秘めている。本研究の成果は、理想的シシ構造を利用した超高強度・高耐熱性繊維やナノファイバーコンポジットへの直接的な応用展開だけでなく、高分子の諸物性（結晶化速度、粘弾性、拡散等）に影響を及ぼす絡み合いの実像に迫るもので、その波及効果は極めて大きいと考えられる。

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0件)

[学会発表] (計 件)

1. 齊藤裕也・山崎慎一・木村邦生

環状ポリエチレンの流動誘起結晶化で見られる shish-kebab 構造形成における絡み合い種類の役割

第 58 回高分子学会討論会 熊本大学工学部 黒髪キャンパス 2009 年 9 月 16 日

2. 齊藤裕也・山崎慎一・木村邦生

環状ポリエチレンの流動誘起結晶化で見られる shish-kebab 構造の成長に及ぼす絡み合いの役割

第 58 回高分子学会年次大会 神戸国際会議場 2009 年 5 月 29 日

3. 齊藤裕也・山崎慎一・木村邦生

環状ポリエチレンの流動誘起結晶化における shish-kebab 構造形成に及ぼす分子量と絡み合いの効果

第 23 回中国四国地区高分子若手研究会メルパルク松山 2008 年 11 月 6 日

4. 齊藤裕也・山崎慎一・木村邦生

環状ポリエチレンの流動場結晶化によるシシケバブ構造形成

第 57 回高分子学会討論会 大阪市立大学 杉本キャンパス 2008 年 9 月 25 日

5. 齊藤裕也・山崎慎一・木村邦生

環状ポリエチレンの流動誘起結晶化を利用したシシ構造形成に及ぼす絡み合いの役割

平成 20 年度繊維学会第 39 回夏期セミナー ホテルニューオウミ 2008 年 9 月 11 日

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

特記事項なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山崎 慎一 (YAMAZAKI SHINICHI)

岡山大学・大学院環境学研究科・准教授

研究者番号：40397873