

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05632

研究課題名（和文）多形の織りなす結晶性高分子の構造多様性：微視的メカニズムの解明

研究課題名（英文）Study on formation mechanisms of various structures produced by polymorphic semi-crystalline polymer

研究代表者

田口 健（TAGUCHI, Ken）

広島大学・先進理工系科学研究科（総）・准教授

研究者番号：60346046

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、現代社会に不可欠な素材であるポリプロピレンコポリマー中において、異なる結晶多形を含む微細な結晶が作り出す多彩な構造とその形成メカニズムを明らかにすることを目的とした。超薄膜を用いた顕微鏡観察や放射光設備におけるX線回折実験から、コポリマー中では結晶構造の異なる2つの微細な針状結晶がお互いに結晶学的な関係を保って成長しながら素材中の構造を作り上げていくことを明らかにした。結晶化温度や保持時間によって2種類の結晶の比率や作り出される構造が大きく変化することや、昇温時の再組織化と融解挙動の結晶構造による違いが詳細に解明され、持続可能な素材開発の展開に繋がる基礎的な知見を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、フィルム等の汎用素材であるポリプロピレンコポリマーの多彩な結晶構造とその高次構造形成機構を微視的に明らかにした。超薄膜からの結晶成長顕微鏡観察から、コポリマー中で2種類の針状結晶が結晶学的な関係を保ちながら成長するという素過程の観察に成功した。またバルク素材中の構造形成過程をその素過程によって詳細に説明できるようになったことが本研究の学術的な意義を有する結果と言える。フィルム特性に影響を与える高次構造形成機構と加熱時の構造変化や融解挙動も詳細に解明したことによって、今後の持続可能な汎用素材開発にとって重要な基礎的な知見を得た点で社会的な意義を有していると言える。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to clarify the various structures and formation mechanisms of fine crystals in polypropylene copolymer, which is an indispensable material in modern society.

Through microscopic observations using ultra-thin films and experiments using synchrotron radiation facilities, it was revealed that two fine needle-like crystals with different crystal structures grow in the copolymer samples in an epitaxial relationship with each other, building up the various structure in the material. The ratio of the two types of crystals and the structure changed significantly depending on the crystallization temperature and the time, and the reorganization and melting behavior upon heating process were clarified in detail depending on the polymorphism, providing fundamental information that will lead to the development of sustainable materials.

研究分野：ソフトマテリアル物理

キーワード：高分子 ポリプロピレンコポリマー 超薄膜 結晶成長 結晶多形 融解・再組織化 放射光 電子顕微鏡

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) ポリプロピレン (PP) にはいくつかの結晶多形 (α 、 β 、 γ) が存在する。 β 型は高压結晶化や少量の欠陥を含む試料等で多く出現し、分子鎖軸が交互に約 80° 傾いてパッキングする特異な構造を取る (図 1)。これは CH₃ 側鎖の凹凸による嵌合で安定化した構造と理解されてきた。

(2) このような特殊な構造を有する β 型多形が高分子で通常見られる分子鎖の折りたたみを伴う板状結晶 (ラメラ晶) をどのように形成するのか、 α 型多形のみの単結晶というものには存在するのか、等については十分には理解されていない状況であった。

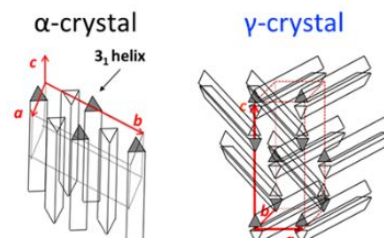


図 1 ポリプロピレン α 型と β 型の結晶構造

2. 研究の目的

- (1) 本研究では、 β 型を高分率で形成するプロピレン共重合体 (PP コポリマー) 試料を用い、 β 型結晶の微視的成長機構、結晶多形間の結晶学的関係を解明することを主目的とした。
- (2) β 型結晶の成長機構を明らかにすることで、PP コポリマーのバルク試料中における多形の混在した構造形成メカニズムや、熱履歴や延伸等がこれらの構造にもたらす影響を明らかにすることを通じて、物性制御プロセスに有用な知見を得ることをも目的とした。

3. 研究の方法

- (1) PP コポリマー・バルク試料の β 型多形分率の成長温度依存性や融解挙動等の基礎的情報を X 線回折実験等によって調べた後、 β 晶の微視的な成長機構を実験的に明らかにするために試料を超薄膜化することで単結晶レベルの結晶成長を観察した。
- (2) 放射光施設を利用した時分割 X 線回折測定、X 線マイクロビーム測定を行ってバルク試料中の多形混在構造の形成過程や多形分布、融解・再組織化過程を実験的に明らかにし、その形成機構を検討する。さらに、応用上の展開を見据え、結晶化過程が光学特性へ与える影響や、熱履歴や延伸過程のプロセスが多形構造に及ぼす影響を検証した。

4. 研究成果

- (1) X 線回折測定から本研究で用いた PP コポリマー試料中には α 型と β 型の結晶多形が共存し、結晶化温度の上昇とともに β 型の割合が上昇し 110°C 以上で 90% 近くに達することを確認した。一方、 120°C 以上での高温では結晶化自身が著しく困難となることが明らかとなった。
- (2) PP コポリマー超薄膜から結晶成長させた場合に現れる菱形状の結晶と曲線状クロスハッチ結晶を、原子間力顕微鏡や電子顕微鏡による電子線回折の解析結果から、 β 型針状晶の (010) 側面から、 α 型針状晶が垂直に結晶学的方位関係を保ってエピタキシャル成長をしている (図 2) ことが明らかとなった。

原子間力顕微鏡や電子顕微鏡による電子線回折の解析結果から、 β 型針状晶の (010) 側面から、 α 型針状晶が垂直に結晶学的方位関係を保ってエピタキシャル成長をしている (図

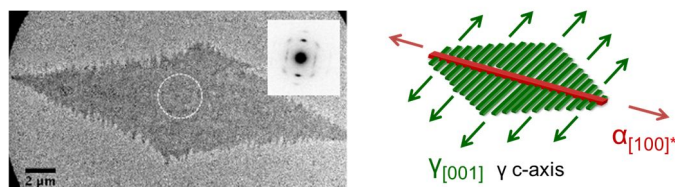


図 2 超薄膜成長した菱形状結晶の電子顕微鏡像と電子線回折 (左)。 β 型と α 型針状晶成長の素過程と方位関係 (右)

(3) バルク試料の等温結晶化キネティクスを、放射光 X 線時分割測定や示差走査熱量測定法 (DSC) を用いて調べた結果、等温結晶化初期に 型は 型に先行して結晶化を完了し、その後 型分率が徐々に増大していくことという挙動が明らかになった。さらに放射光 X 線マイクロビームを用いて球晶中の位置に依存した広角 X 線回折強度と配向を解析し 型分率と結晶配向分布を調べたところ、 型針状晶が球晶の骨格を作って放射状に成長し、その 型から 型が垂直方向にエピタキシャル成長していることが明らかとなった。球晶の中心から動径方向に成長する 型針状晶が球晶骨格を形成しながら周囲の球晶と衝突して成長を止めた後、 型結晶がそれらの隙間を埋めて遅れて結晶化が進行するという構造形成過程を明らかとした。

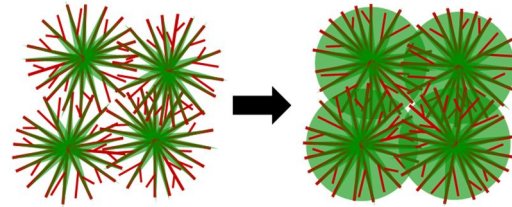


図3 PP コポリマー球晶成長モデル。 針状晶 (赤) の成長と 晶 (緑) の成長

(4) 結晶多形の混在した PP コポリマーの融解・再結晶化・再組織化挙動について、昇温中の広角・小角 X 線同時回折測定と示差走査熱量測定法 (DSC) を用いて検証した。昇温過程に 型は連続的に広い温度範囲で融解をするものの、 型はより高温域の狭い温度範囲で融解した。融解ピーク温度の結晶化温度依存から決定した各多形の平衡融点が一貫して一致することが本研究で初めて明らかとなった (図4)。バルク試料の超薄切片の電子顕微鏡観察から PP コポリマー中にも 型のラメラ積層構造が確認された (図5)。ラメラ積層二相モデルに基づいて小角 X 線散乱の解析を行った結果、ラメラ厚さは昇温中にほぼ一定であるが、ラメラ積層周期は 型の融解にともなって増大していくことが明らかになった (図5)。これらの結果は、

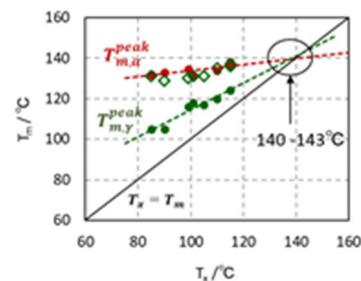
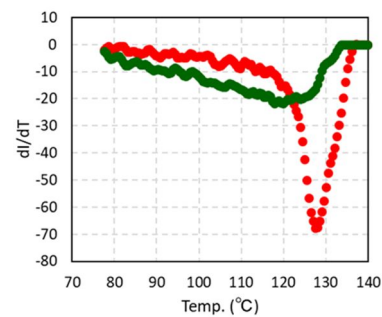


図4 昇温中の (赤)と (緑)固有の X 線反射ピーク強度変化率 (上)と融解ピーク温度の Hoffman-Weeks プロット (下)

型は昇温中に再結晶・再組織化を起こす一方、 型ではそのような挙動を起こしにくく結晶化時の構造のまま融解することを示している。ほぼ直交した分子鎖パッキングを有する 型多形と通常の平行な分子鎖パッキングを有する 型多形との結晶構造の違いやラメラ表面での分子鎖折りたたみ構造の違いが、融解挙動という物性に大きな違いをもたらすことが本研究で明らかとなった。

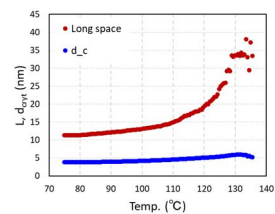
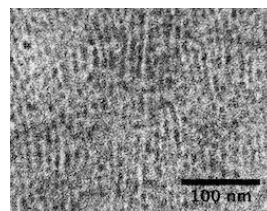


図5 PP コポリマー超薄切片のラメラ積層 TEM 像 (左)。昇温時の小角 X 線散乱測定によるラメラ積層周期 (赤)とラメラ厚さ (青)の温度変化

(5) PP コポリマーフィルムの結晶化の進行に伴い透明度がいったん低下した後、

分率の上昇にともなって透明度が再上昇することや、試料の延伸にともなって 型から 型への多形転移が生じることも確認された。本研究によって、PP コポリマーフィルムの高機能化、物性制御に資する基礎的かつ重要な知見が得られたと言える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 田口 健, 戸田 昭彦, 今井 徹, 船城 健一, 山田 浩司
2. 発表標題 ポリプロピレン共重合体の融解挙動と結晶多形
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田口 健, 戸田 昭彦, 山田 浩司
2. 発表標題 ポリプロピレン・コポリマーの結晶多形と成長機構
3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田口 健, 戸田 昭彦, 船城 健一, 山田 浩司
2. 発表標題 ポリプロピレン共重合体における結晶多形と融解・再組織化過程
3. 学会等名 FSBL 第11回研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田口 健, 戸田 昭彦, 山田 浩司
2. 発表標題 ポリプロピレン・コポリマーの球晶成長と結晶多形
3. 学会等名 日本物理学会 第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田口健, 戸田昭彦, 今井徹, 船城健一, 山田浩司
2. 発表標題 プロピレン共重合体の結晶多形と融解挙動
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関