

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05186

研究課題名(和文) 環状と直鎖状高分子のトポロジカルブレンドの延伸過程の絡み合いと結晶高次構造変化

研究課題名(英文) Change of entanglement and crystalline high-order structure of topological blend of cyclic and linear polymer during stretching process

研究代表者

山崎 慎一 (YAMAZAKI, Shinichi)

岡山大学・環境生命自然科学学域・准教授

研究者番号：40397873

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、環状と直鎖状高分子の混合によって、絡み合い解消に強弱がつけられるブレンド系を用いて、延伸過程の絡み合い変化を伴う構造形成メカニズムを理解することである。本研究では、環状および直鎖状高分子の合成と評価をし、延伸過程における応力ひずみ挙動の測定と結晶高次構造の変化の観察を行った。

試料の応力ひずみ挙動を測定し、延伸前後のラマン散乱を測定した。延伸前後のラマン散乱ピークの変化に着目すると、延伸後では分子鎖が引張方向に強く配向したことが示唆された。重水素化環状PEと軽水素化直鎖状PEのブレンド試料のラマン散乱から延伸過程における分子鎖配向と絡み合いの間の関係の新たな知見が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、直鎖状高分子だけでは実現できない絡み合いトポロジーが結晶化に及ぼす影響を解明し、その成果を新規結晶性高分子材料の開発に展開していく点に高い学術的意義がある。本研究の成果は、従来ブロック化や共重合体化によって高性能化を指向してきたポリオレフィン類に対して発想の転換を迫るものであり、耐熱性や力学的強度、成形加工性などの諸物性がチューニング可能な高性能結晶性高分子材料を創製可能にするものである。用途展開としては、超高強度・高耐熱性繊維やナノコンポジット、配向制御高分子フィルム・膜への応用が考えられ、その波及効果は極めて大きい。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to understand the structural formation mechanisms during the stretching process by using a blend system where entanglement can be controlled through the mixing of cyclic and linear polymers. Cyclic and linear polymers were synthesized and evaluated, and the stress-strain behavior and changes in the crystalline structure during stretching were observed. The stress-strain behavior of the samples was measured, and Raman scattering was analyzed before and after stretching. Changes in the Raman scattering peaks suggested that molecular chains were strongly oriented in the tensile direction after stretching. From the Raman scattering of deuterated cyclic polyethylene (PE) and hydrogenated linear PE blends, new insights were obtained into the relationship between molecular chain orientation and entanglement during the stretching process.

研究分野：高分子物理化学

キーワード：高分子構造・物性

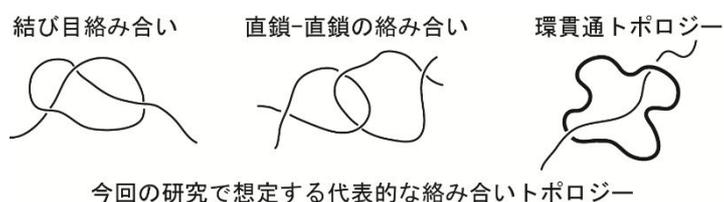
## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

現在、高分子は高性能・高機能で環境適合型材料として重要性を増している。高分子の優れた性質を引き出すためには高分子特有の“絡み合い”が構造形成にどのような影響を及ぼすのか、その分子論的メカニズムの解明が必要不可欠である。汎用高分子の多くは結晶性であり、多様な絡み合い効果を結晶化過程に巧みに組み込むことによって、これまでにない全く新しいコンセプトで設計された結晶性高分子材料を開発できる可能性を秘めている。

本研究代表者を始めとして多くの研究者によって、流動場において特異的に見られる繊維状結晶(シシケバブ構造<sup>[1]</sup>)の生成には絡み合いが重要な役割を果たすことが指摘されてきた。本研究代表者は、環状高分子に直鎖状高分子を少量添加するだけでシシケバブ構造の生成が著しく増大することから<sup>[2]</sup>、環状と直鎖状高分子が絡み合うことによってできた新しい絡み合いトポロジーが鎖の伸長を有意に促進させたことと結論した。一方、結晶性直鎖状高分子固体の延伸過程による構造変化の研究<sup>[3]</sup>は非常に多く、初期結晶構造の破壊と鎖の滑り運動による絡み合い解消およびそれらに付随する非晶鎖の伸張結晶化といった複雑な変化が協奏的に起こると考えられているが、鎖がどのように滑りながら絡み合いを解消して結晶高次構造を再構築していくのか、詳細には不明な点が数多く残されている。

本研究では、環状と直鎖状高分子の混合によって絡み合い解消に強弱がつけられるブレンド系の延伸過程であれば、絡み合い解消過程の“可視化”(下図参照)に大きく貢献できるのではないかと考え、延伸過程という大変形下で高分子鎖がどのように絡み合いを解消して結晶高次構造を再構築していくのかという重要な未解決問題に取り組むこととした。



[1] A. J. Pennings, *J. Polym. Sci. Polym. Sympo.* **59**, 55 (1977).

[2] K. Kobayashi, Y. Saito, S. Yamazaki, K. Kimura, *J. Fiber Sci. Technol.*, **79**, 177 (2023).

[3] A. Peterlin, *Colloid Polym. Sci.*, **265**, 357 (1987).など

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、トポロジーだけが異なる高分子ブレンドに、延伸を加えたときの応力ひずみ曲線といった力学的応答と結晶・非晶構造の変化を観察することによって、大変形時の絡み合いと結晶高次構造の変化の分子論的メカニズムを理解することである。

具体的な検証事項は、分子量の異なる数種の環状および直鎖状ポリエチレンを合成し、そのブレンド結晶化試料の延伸過程における応力ひずみ曲線の測定および結晶高次構造の変化の観察を行うことである。結晶高次構造の変化の観察には、偏光顕微鏡やラマン散乱等を用いる。

### 3. 研究の方法

本研究の目的は、環状と直鎖状高分子の混合によって、絡み合い解消に強弱がつけられるブレンド系に、延伸を加えたときの力学的応答と結晶高次構造の変化を観察することによって、延伸過程の絡み合い変化を伴う構造形成の分子論的メカニズムを理解し、全く新しい結晶性高分子材料の創製に繋げることである。この目的を達成するために、

環状および直鎖状高分子の合成とキャラクタリゼーション

ブレンド高分子の結晶化試料の調製とその延伸過程における応力ひずみ曲線の測定

ブレンド高分子の結晶化試料の延伸過程における結晶高次構造の変化のその場観察

を本研究代表者が中心となった研究グループによって行った。

環状高分子として、修飾型 Grubbs 触媒によるシクロオクテンの環拡大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)<sup>[4-6]</sup>を用いた。この重合方法は、本研究代表者らがこれまでの研究において使用してきたものである。一方、直鎖状ポリエチレン(L-PE)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。水素化の際に重水素化試薬を用いて部分重水素化した試料を、ラマン散乱実験に供した。

調製した試料の化学構造の確認を、現有の NMR および赤外吸収分光計で行った。重量平均分子量  $M_w$  の決定を、溶液粘度測定またはゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で行った。平衡融点の決定を示差走査型熱量計 (DSC) で行った。

特性評価の完了した C-PE と L-PE を所定の割合 (0-100%) でブレンドした試料を調製した。試料の良好な混合を担保するために、通常の混練法ではなく、溶液キャスト法によってブレンド試料を調製した。この試料を融液からの急冷によって結晶化させ、ダンベルまたは短冊状に加工し、延伸過程に対する初期試料とした。

試料の延伸過程における応力ひずみ曲線を測定するために、学外一般開放研究施設 (岡山県工業技術センター) の延伸試験機を用い、同時に結晶高次構造の変化の追跡を現有の偏光顕微鏡およびラマン散乱観察装置にて行った。これらの測定によって、延伸に対して分子鎖が効率的に滑って絡み合いが解消できる構成成分分子量やブレンド比などを明らかにできる。

[4] C. W. Bielawski, D. Benitez, R. H. Grubbs, *Science*, **297**, 2041 (2002).

[5] S. F. Hahn, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **30**, 397 (1992).

[6] A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.*, **7**, 3236 (2001).

#### 4. 研究成果

##### (1) ブレンド試料の延伸前後における偏光顕微鏡による観察と融点の変化

所定のひずみ量  $\varepsilon$  を印加したブレンドサンプルを、偏光顕微鏡を用いてクロスニコル下で観察した。延伸前 (ひずみ量  $\varepsilon=0\%$ ) のものでは、試料全体にわたって微結晶が無秩序に分散していることに由来する輝点がみられ、試料を回転させると、各結晶に対応する輝点の色は変化するが、明暗の変化はみられなかった。一方、延伸後では、試料の延伸方向を検光子の向きに一致させると試料の明部が消失し、そこから試料をさらに回転させると、試料が明るく均一に呈色する様子が観察された。これは、試料中の結晶に強い配向があることを意味している。以上の特徴は調製した全てのサンプルで見られた。また、 $\varepsilon$  を増加させると、配向度が増大する傾向にあることもわかった。

続いて、各  $\varepsilon$  におけるサンプルの融点を比較した。延伸前のサンプルの融点が  $133.5^\circ\text{C}$  であったのに対し、降伏領域を過ぎてすぐに延伸を止めたサンプル ( $\varepsilon=200\%$ ) の融点は  $132.5^\circ\text{C}$  であった。これは、降伏領域で球晶が崩壊し、微結晶の配向も十分ではなく、結晶化度が下がっているためであると考えられる。その後、 $\varepsilon$  の増加に伴って融点は上昇し、延伸前のサンプルよりも高い融点を示している。これは、微結晶の配向に伴う非晶領域の結晶領域への再組織化で、ラメラが厚化するためであると推察できた。さらに、各ブレンド比における延伸前後の融点を比較したところ、いずれのブレンド比においても、延伸後のサンプルは延伸前のものに比べて融点が増加した。今回の実験に用いた各サンプルは結晶化条件がほとんど同じであり、いずれのブレンド比のサンプルにおいても結晶化度はほぼ同じであると考えられることから、C-PE の添加によってラメラ厚が変化していると考えられる。したがって、ブレンド比を変えることによってラメラ厚の制御と、一軸延伸による微結晶の配向に伴ったラメラの厚化の制御が可能であることを示すことができた。

##### (2) L-PE の $M_w$ を固定し、C-PE の $M_w$ を変化させた 2 種類のブレンドサンプルの比較

延伸前の両サンプルフィルムの X 線広角回折測定を行ったところ、両サンプルともに、PE 結晶の 110 面と 200 面由来の反射が現れた。L-PE 単体と比較して両ブレンドサンプルでは、反射強度が減少した。また両ブレンドサンプルではブレンド比  $\Phi_{\text{C-PE}}$  によらず、反射強度と半値幅に大きな変化はなかった。このためブレンドサンプルでは、それぞれ同程度の結晶サイズと結晶化度を有しており結晶構造に大きな変化はないと考えられる。従ってブレンドサンプルでは、C-PE の  $M_w$  に依存して非晶構造が異なると推察できる。

両ブレンドサンプルの  $\varepsilon$  に対する応力  $\sigma$  の変化である応力ひずみ曲線を測定した。その結果、ブレンドサンプル中の C-PE の  $M_w$  や  $\Phi_{\text{C-PE}}$  によって、降伏点における応力値である降伏応力が L-PE 単体と比較して増加または減少した。両ブレンド系の  $\Phi_{\text{C-PE}}$  に対する降伏応力の変化は、C-PE の  $M_w$  が小さいブレンド系では、 $\Phi_{\text{C-PE}}=10$  wt% 近傍で降伏応力が極大を示した。一方、C-PE の  $M_w$  が大きいブレンド系では、 $\Phi_{\text{C-PE}}=20$  wt% 近傍で降伏応力が極大を示した。 $\Phi_{\text{C-PE}}$  の変化に対する降伏応力の極大値は、前者の方が後者に比べ大きかった。 $\Phi_{\text{C-PE}}$  に対する降伏応力の変化は、前者の方が後者に比べ急激であった。このような、ブレンド系の C-PE の  $M_w$  によって降伏応力

の  $\Phi_{C-PE}$  依存性が変化する理由を考察する。降伏応力に関して、PP の一軸延伸過程において非晶層の厚みの増加に伴い、降伏応力が減少したという報告がある。これは非晶厚が増加することで、結晶間を繋ぐタイ分子の量が減少すること、また非晶領域での分子鎖の絡み合い密度が低下することによる効果であると説明している。これを今回の系にあてはめると、降伏応力が極大を迎える  $\Phi_{C-PE}$  まで降伏応力が増加するのは、非晶領域において L-PE 同士のみから成る絡み合いから、 $\Phi_{C-PE}$  の増加に伴い C-PE と L-PE 間の解消困難な絡み合いが形成され、非晶領域の絡み合い密度が増加するためであるといえる。また、降伏応力の極大以降の  $\Phi_{C-PE}$  では、絡みにくい C-PE がブレンド系の主たる成分となり、絡み合い密度そのものが減少していくことによって降伏応力が減少する。降伏応力が極大値をとる  $\Phi_{C-PE}$  がブレンド系によって変化したのは、次のように推察できる。 $M_w$  が小さい C-PE では、L-PE が C-PE を貫通する絡み合いは一旦形成されると容易に解消されないと予想される。一方、 $M_w$  の大きい C-PE では、同種の絡み合いは形成しても解消も比較的容易であると考えられる。したがって、前者をブレンド成分とする系では、C-PE の少量の添加で絡み合い密度が増加し、降伏応力の増加に繋がったと考えられる。これは、降伏応力が極大値をとる  $\Phi_{C-PE}$  近傍での降伏応力の変動の大きさが、C-PE の  $M_w$  が大きいブレンド系の方が C-PE の  $M_w$  が小さいブレンド系に比べて緩慢なことから支持される。 $\Phi_{C-PE}$  の大きな領域 ( $\Phi_{C-PE} > 30$  wt%) で C-PE の  $M_w$  が小さいブレンド系の降伏応力が C-PE の  $M_w$  が大きいブレンド系のそれと比較して大きく減少したのは、C-PE の回転半径  $\langle R_g \rangle$  で説明できる。融液中と結晶内での分子鎖の  $\langle R_g \rangle$  は変化しないことが報告されており、C-PE は L-PE と比べて分子鎖末端が存在しないため運動性が低く、 $\langle R_g \rangle$  も小さい。そのためブレンド系において、結晶間を繋ぐタイ分子は L-PE の方が相対的に多数を占めていると考えられる。 $\Phi_{C-PE}$  が非常に大きくなると、系中の L-PE 分子数の減少が L-PE から成るタイ分子の減少につながり、降伏応力が減少したと考えられる。この  $\Phi_{C-PE}$  の増加に伴う L-PE タイ分子の C-PE 分子による置き換わりが降伏応力に及ぼす影響は、C-PE の  $M_w$  の小さいブレンド系の方がより顕著であることはいうまでもない。また、C-PE の  $M_w$  の大きいブレンド系では、比較的大きな C-PE の  $M_w$  のため、応力の担い手として L-PE 分子同様、C-PE もタイ分子として振る舞うことができ、 $\Phi_{C-PE}$  の増加に伴う降伏応力の減少が緩やかになったと考えられる。

### (3) 延伸前後の各試料の応力ひずみ挙動とそのラマン散乱測定による評価

重水素化 L-PE ( $dL$ -PE) 単体、L-PE 単体、重水素化 C-PE ( $dC$ -PE) 単体および  $dC$ -PE と L-PE のブレンド系 ( $dC$ -PE/L-PE) の 4 種類の試料について評価を行った。各試料の応力ひずみ曲線によると、 $M_w$  が近い  $dL$ -PE と L-PE では、前者は後者に比べ、降伏点における降伏応力がやや増加したが、破断ひずみに大きな変化は見られなかった。これから、両者の応力ひずみ挙動に極端な差がないことがわかった。 $dC$ -PE と  $dC$ -PE/L-PE においては、 $M_w$  の小さな L-PE である  $dL$ -PE や L-PE と比べ  $\sigma$  の値は小さく、破断ひずみも小さいことがわかった。 $dC$ -PE と  $dC$ -PE/L-PE においては、応力ひずみ挙動に極端な差がないことがわかった。

まず、L-PE と  $dL$ -PE の延伸前の非偏光測定におけるラマンスペクトルの比較を行った。 $dL$ -PE では、重水素ラベルに由来する C-D 伸縮振動のピークが  $2050\text{ cm}^{-1}$  付近に見られた。これは  $2900\text{ cm}^{-1}$  付近に見られる C-H 伸縮振動のピークが  $1/\sqrt{2}$  倍シフトしたものだと考えられる。しかし、 $1250\text{ cm}^{-1} \sim 1500\text{ cm}^{-1}$  付近に見られる C-H 変角振動ピークが重水素化してシフトして現れる  $500\text{ cm}^{-1} \sim 1000\text{ cm}^{-1}$  付近の C-D 変角振動のピークは見られなかった。これは、完全に重水素置換したのではなく、部分重水素化物であったために十分なピーク強度が得られなかったことが原因であると考えられた。

続いて、 $dL$ -PE の延伸前後のラマンスペクトルの比較を行った。ラマン散乱測定では、偏光を加えて測定することで、ピークの強度比から物質の配向状態を評価することができる。そこで、延伸前後で偏光を加えて測定し、一軸延伸が分子鎖の配向に及ぼす影響を調べた。延伸方向に対して垂直方向に偏光させて測定したものを  $0^\circ$ 、平行方向に偏光させて測定したものを  $90^\circ$  と表記する。延伸前では、 $0^\circ$  と  $90^\circ$  のスペクトルどちらにも C-C 伸縮や C-H 変角振動のピークが表れているため、延伸前では分子鎖が一定方向に強く配向していないということが示唆された。しかし、延伸後では、 $0^\circ$  のスペクトルから C-H 面外変角振動や C-C 伸縮振動のピークが消失しているのに対し、 $90^\circ$  のそれではそれらのピーク強度が延伸前に比べ強くなっているため、延伸方向に対して分子鎖が強く配向していることが示唆された。また、重水素ラベルに由来するピークである  $2050\text{ cm}^{-1}$  付近の C-D 伸縮振動のピークが延伸前後で変化がなく、 $500\text{ cm}^{-1} \sim 1000\text{ cm}^{-1}$  付近に存在するはずの C-D 由来のピークも延伸後に表れていなかった。このことから、今回のラマン分光測定においては、部分重水素化法によるポリマーへの重水素導入は十分なピーク強度を得る

という点では不十分であり、重水素化率の高いポリマーが必要であることが示唆された。

*d*C-PE の延伸前後のラマンスペクトルでは、L-PE や *d*L-PE と同様に、延伸後に 0° のスペクトルから C-H 面外変角振動や C-C 伸縮振動のピークが消失しているのに対し、90° のそれではそれらのピーク強度が延伸前に比べ強くなった。また前述したように、*d*C-PE は L-PE や *d*L-PE に比べ破断ひずみが小さかったが、C-H 面外変角振動や C-C 伸縮振動のピーク強度の変化は L-PE や *d*L-PE と同様に大きくなっていった。このことから、一軸延伸過程において、分子鎖は塑性域ではなく、弾性域で大きく配向することが推察された。

*d*C-PE/L-PE の延伸前後のラマンスペクトルでは、延伸前では 0° および 90° のスペクトルにおいて、C-H 面外変角振動や C-C 伸縮振動のピークに大きな強度差が生じていなかった。しかし延伸後では、0° および 90° のスペクトルにおける C-H 面外変角振動や C-C 伸縮振動のピーク強度の変化が、延伸後の *d*L-PE や *d*C-PE と比べ、小さくなっていった。このことから、C-PE および L-PE 単体のフィルムの一軸延伸過程に比べ、ブレンド試料の方が分子鎖の配向が困難であることが示唆される。このようなブレンド系における分子鎖配向について考察する。一般的に C-PE 単体は、絡み合いを形成しにくく、延伸過程で応力を保持できないために分子鎖の配向は容易でない。これは、今回のラマン散乱測定で、L-PE 単体のフィルムにおいて強い分子鎖配向が見られたことから支持できる。ブレンド系では、L-PE 単体よりも C-PE 添加による絡み合いの減少によって、延伸過程における配向が減少したものと推察できる。また、この試料では、試料全体に占める C-D 結合の割合が、先に示した *d*L-PE や *d*C-PE よりもさらに小さいため、C-D 伸縮振動のピーク強度が非常に小さくなり、その他の重水素ラベルに由来するピークも確認できなかった。配向密度関数を用いた配向度の定量評価などを行うためには、標識分子の重水素化率をあげる、あるいはブレンド組成を重水素化物が多くなる方向に偏らせる必要があることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 栗本 将成, 新 史紀, 山崎 慎一, 木村 邦生
2. 発表標題 環状と直鎖状ポリエチレンブレンド系の引張過程における応力ひずみ挙動の変化
3. 学会等名 第36回中国四国地区高分子若手研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林 尚樹, 新 史紀, 山崎 慎一, 木村 邦生
2. 発表標題 重水素化ジイミドを用いた部分重水素化環状及び直鎖状ポリエチレンの合成
3. 学会等名 第37回中国四国地区高分子若手研究会
4. 発表年 2023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
研究分担者	木村 邦生  (KIMURA Kunio)  (40274013)	岡山大学・環境生命自然科学学域・教授   (15301)	
研究分担者	新 史紀  (ATARASHI Hironori)  (40723268)	岡山大学・環境生命自然科学学域・助教   (15301)	

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
---------	---------