

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550256

研究課題名(和文)環状高分子を構成要素とするトポロジカルブレンド高分子の結晶化制御と高性能化

研究課題名(英文)Crystallization control of topological blend polymer which consists of cyclic polymer as a component

研究代表者

山崎 慎一 (Yamazaki, Shinichi)

岡山大学・環境生命科学研究所・准教授

研究者番号：40397873

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、環状高分子と直鎖状高分子の混合からなるトポロジカルブレンド高分子の結晶化観察を通じて、結晶構造形成に及ぼす絡み合い種類の影響の分子論的実体解明を行うことである。具体的には、以下の事項を検証した。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、そのブレンド試料の静置下および流動下での結晶化を偏光顕微鏡で直接観察し、結晶化挙動の過冷却度依存性や流動速度・歪み量依存性などを明らかにした。様々なブレンド比や結晶化条件で得られた試料について、走査型電子顕微鏡による形態観察とX線広角回折測定による結晶構造観察を行った。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this work is to clarify the role of entanglement species on the crystallization of polymers through observation of crystallization of a topological blend polymer which consists of cyclic polymer. Topological blend polymer means the mixing of cyclic and linear polymers. The following issues were investigated. (1) Several kinds of cyclic and linear polyethylene with different molecular weight were prepared. Crystallization at the quiescent state and under the flow were observed by means of polarizing optical microscope. The degree of supercooling, flow rate and strain dependence of the crystallization behavior were made clear. (2) Observation by a scanning electron microscope and crystal structure analysis by wide angle X-ray diffraction measurement were performed for various blends samples.

研究分野：高分子物理化学

キーワード：高分子構造・物性

### 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鎖の“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解明が必要不可欠である。汎用高分子の多くは結晶性高分子なので、結晶化における絡み合いの役割は解明すべき最重要課題である。

本研究代表者を始めとして多くの研究者によって、静置下においては絡み合いが結晶化を抑制することや、流動場においては絡み合いが鎖の伸長を促進し繊維状結晶(シシケバブ構造)の生成を導くといったように、高分子の結晶構造形成過程に絡み合いが重要な役割を果たすことが報告されてきた。(申請者ら Polymer, 2006, 47, 6422-6428, Polymer, 2005, 46, 1675-1684 など)

しかしながら、高分子は鎖状分子であるが故に様々な絡み合い種類(ねじれ絡み合いや結び目絡み合いなど)を持つことが容易に想像できるが、「結晶化を抑制する絡み合いはどのような種類か?」や「流動下において分子鎖の伸長に効果的なのはどのような絡み合いなのか?」という本質的な問題の解明には至っていない。本研究代表者は学術的にも工業的にも重要なこの問題の解明に取り組むために、末端の存在に由来する結び目絡み合いが存在せず、絡み合いの種類が限定された「環状高分子」を用い、その静置下および流動下における結晶化挙動を明らかにしてきた。その結果、静置下において結晶化の最も初期過程である一次核生成は環状高分子の方が直鎖状よりも著しく速いこと、流動下において環状高分子は直鎖状に比べシシケバブ構造を生成しにくいことを明らかにした。これらは全て、環状高分子特有の結び目絡み合いの欠如に関係しているものと結論された。

そこで本研究では、これらの成果を発展させ、環状高分子に直鎖状高分子を任意の割合で混合することによって結び目絡み合いの存在割合を自在に制御したトポロジカルブレンド高分子を調製し、その結晶化挙動の観察から、絡み合い種類が結晶構造形成過程に及ぼす影響がより明らかにできると考えた。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、結び目絡み合いを持たない**環状高分子**と結び目を形成し複雑に絡み合うことができる直鎖状高分子を混合することによって、絡み合い状態を自由に制御した**トポロジカルブレンド高分子(鎖の“かたち”が異なる高分子ブレンド)**を調製し、その結晶化観察を通して絡み合い種類が結晶構造形成過程にどのような影響を及ぼすのか、その分子論的実体解明を行い、絡み合い種類と結晶化を巧みに制御した力学的強度などの諸物性がチューニング可能な高性能高分子材料を創製することで

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、収率が高く、環状高分子と未反応直鎖状高分子前駆体等を分別する必要がないという優れた利点がある。一方、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。調製した試料の化学構造を現有の NMR および赤外吸収分光計で確認し、分子量を固有粘度測定によって決定した。調製した試料の重量平均分子量  $M_w$  は、C-PE は  $M_w=230 \times 10^3$ ,  $130 \times 10^3$  および  $84 \times 10^3$ 、L-PE は  $M_w=41 \times 10^3$  および  $104 \times 10^3$  であった。また、平衡融点の決定は、示差走査型熱量計(DSC)で行った。

特性評価の完了した環状および直鎖状ポリエチレンを所定の割合(0-100%)でブレンドした試料を作製した。試料の良好な混合を担保するために、通常利用される混練法ではなく、溶液キャスト法によって行った。

試料の静置下における等温および非等温結晶化過程をその場観察するために、試料の劣化が防げる窒素雰囲気下で DSC を用いた。この直接観察によって、結晶構造形成過程におけるブレンド比、分子量や過冷却度依存性などを明らかにした。

また、成形加工で重要となる流動下における結晶化についての研究も行った。試料にせん断流動を印加して結晶化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ホットステージと高感度・高解像度顕微鏡画像記録システムを用いた。具体的には、作製したフィルムを平衡融点以上の  $T_{max}(=160^\circ\text{C})$  まで加熱し1分間保持した後、結晶化温度  $T_c$  に達する直前でずり流動を加え等温結晶化した。ずり流動の強さについては、生成するシシ構造の数密度が同程度になるように条件を選び実験を行った。等温結晶化の様子を偏光顕微鏡で観察し、シシ構造と考えられる繊維状結晶生成速度  $l$  および飽和生成密度  $\nu$  を求めた。この直接観察によって、結晶構造形成におけるせん断速度・歪み量・過冷却度依存性やブレンド比依存性などを明らかにした。さらに、得られた結晶化物の形態観察を走査型電子顕微鏡で、結晶学的観察を X 線広角回折測定によって行った。

### 4. 研究成果

まず、静置下における等温結晶化挙動について検討した。ここでは、C-PE ( $M_w=255 \times 10^3$ ) に L-PE ( $M_w=41 \times 10^3$ ) を任意の割合で添加したブレンド試料の等温結晶化実験における

熱流を結晶化時間に対して整理した。その結果、添加した L-PE の割合が小さい C-PE/L-PE=90/10 では C-PE 単体や L-PE 単体と同様に単峰性のピークがみられた。一方で、ブレンド比が 70/30, 50/50 の試料では二峰性のピークがみられた。この二峰性ピークのうち結晶化時間の遅い時間に現れるピークは、L-PE 単体のピークよりも結晶化時間が遅い位置に現れた。二峰性ピークを二つのピークに分割して、それぞれを Avrami 解析した結果、これら二つのピークはそれぞれ Avrami 指数が 0.3 程度異なることが分かった。このことから、結晶化初期と後期では結晶成長様式が異なることが考えられた。さらに、静置下における非等温結晶化挙動について検討した。ここでは、ブレンド試料の非等温結晶化における熱流を温度に対して整理した。等温結晶化の場合と同様に、非等温結晶化においても、ブレンド比が 70/30, 50/50 のサンプルにおいて二峰性のピークが見られた。この二峰性ピークは降温速度の増大に伴い徐々に単峰性に変化していき、20 /min ではすべてのサンプルにおいて単峰性のピークが確認された。このような等温および非等温の結晶化挙動から、C-PE と L-PE のブレンドによって形成される絡み合いが結晶化に大きく影響を及ぼしていると考えられた。

続いて、流動下における等温結晶化挙動について検討した。まず、C-PE の分子量を高分子量 ( $M_w=230 \times 10^3$ ) で固定し、高分子量  $M_w=104 \times 10^3$  および低分子量の  $M_w=41 \times 10^3$  の L-PE をそれぞれ添加した二つの系について  $I$  および  $v$  を L-PE の添加量 ( $\phi_{L-PE}$ ) に対して整理した。C-PE ( $M_w=230 \times 10^3$ ) に高分子量の L-PE を添加した系では、 $\phi_{L-PE}$  が増大するに伴い  $I$  および  $v$  は単調に減少した。一方、低分子量の L-PE を添加した系は、 $\phi_{L-PE}$  の増大に伴い  $I$  および  $v$  が増大し  $\phi_{L-PE}=1\text{wt}\%$  で極大値を示した。これは L-PE の結び目絡み合い量が導入されることにより配向融液形成の促進効果は大きくなるが、多量に結び目絡み合いが存在しているときには、配向融液形成の促進効果よりもこの効果と競合している結晶化の抑制効果の方が大きくなるためと考えられた。次に、異なる分子量の各 C-PE ( $M_w=230 \times 10^3$ ,  $M_w=130 \times 10^3$  および  $M_w=84 \times 10^3$ ) に同一分子量の L-PE ( $M_w=41 \times 10^3$ ) を添加したブレンド系について検討した。C-PE ( $M_w=130 \times 10^3$ ) に L-PE を添加した系では、モルフォロジーはシシ構造に類似であるが、通常のシシ構造よりも長さの短い約 3~4 $\mu\text{m}$  の結晶の生成が観察された。C-PE ( $M_w=230 \times 10^3$ ) に L-PE を添加した系では  $\phi_{L-PE}$  の増大に伴い  $I$  および  $v$  が増大し  $\phi_{L-PE}=1\text{wt}\%$  で極大値を示しているが、C-PE ( $M_w=130 \times 10^3$ ) および C-PE ( $M_w=84 \times 10^3$ ) の系においては、 $\phi_{L-PE}$  の増大に伴い  $I$  および  $v$  が増大した後、 $\phi_{L-PE}$  が 0.1wt% 以降で緩やかな減少もしくはほぼ一定の値を示した。C-PE ( $M_w=130 \times 10^3$ ) および C-PE ( $M_w=84 \times 10^3$ ) の系において、 $I$  および  $v$

の値は  $\phi_{L-PE}$  が L-PE の重なり合い臨界濃度よりも小さい範囲で変化が生じていることから、C-PE と L-PE の絡み合いが  $I$  および  $v$  に大きな影響を与えていることが考えられる。一分子鎖あたりの絡み合い量を考えると C-PE ( $M_w=230 \times 10^3$ ) に L-PE ( $M_w=41 \times 10^3$ ) を添加した系では、C-PE と L-PE で一分子鎖あたり同程度である絡み合い量が導入されていると予想できる。一方、C-PE ( $M_w=84 \times 10^3$ ) に L-PE ( $M_w=41 \times 10^3$ ) を添加した系では、一分子鎖で C-PE が有する絡み合い量よりもより多い絡み合い量を有する L-PE を添加することになる。よって、C-PE ( $M_w=230 \times 10^3$ ) の系よりも L-PE を添加することによる C-PE と L-PE の絡み合いの増加が繊維状結晶の生成により大きな影響を及ぼしていると考えられる。このことから  $\phi_{L-PE}=0\sim 0.1\text{wt}\%$  のときの  $I$  および  $v$  の増大が、 $\phi_{L-PE}=0.1\sim 5\text{wt}\%$  に比べて顕著になっていると予想できる。 $\phi_{L-PE}=0.1\sim 5\text{wt}\%$  では  $I$  および  $v$  の値がほぼ一定であることは、本来 C-PE ( $M_w=84 \times 10^3$ ) が有している絡み合い量が C-PE ( $M_w=230 \times 10^3$ ) よりも少ないことと、L-PE 添加量が増大するに伴い配向融液を促進させる効果よりも結晶を抑制させる効果の両者が効いていることによると考えられる。

本研究では、絡み合い種類が結晶化に及ぼす影響の分子論的実体解明をするという点に高い特色と独創性がある。高分子の製品化において重要となる成形加工においても、絡み合いが高次構造形成に大きな影響を及ぼすことが指摘されているが、その分子論的実体解明に踏み込んだ研究はこれまでにほとんどない。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、絡み合い種類と結晶化を巧みに制御した力学的強度などの諸物性がチューニング可能な高性能高分子材料を創製可能にする画期的なものである。具体的には、超高強度・高耐熱性繊維やナノコンポジットへの応用展開が考えられるが、それに留まることなく、高分子にとって普遍的な絡み合いが結晶構造形成にどのように関与するのか分子レベルの実像に迫るもので、その波及効果は極めて大きい。

## 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 10 件)

Shinichi Yamazaki, Role of entanglement species in the formation of shish-kebab –Effect of blend ratio and molecular weight in cyclic and linear polyethylene blend–, Pacificchem 2015, Dec. 15-20, 2015, Honolulu, Hawaii, USA

Shinichi Yamazaki, Shear induced crystallization of cyclic and linear polyethylene blend -Role of entanglement formed by combination of cyclic and linear polymer-, ICR Symposium on Polymer Crystals 2014 (International Symposium on Fiber Science and Technology 2014 Post-Symposium), Oct. 2-3, 2014, Kyoto, Japan

山崎 慎一, 環状高分子を構成要素とするトポロジカルブレンド高分子の結晶化制御を鍵とした高性能繊維材料の開発, 第 35 回関西繊維科学講座, 2013 年 11 月 22 日, 京都大学化学研究所

小林 慧子, 山崎 慎一, 木村 邦生, 環状ポリエチレンの静置下等温・非等温結晶化挙動に及ぼす直鎖状ポリエチレンの添加効果, 第 28 回中国四国地区高分子若手研究会, 2013 年 11 月 15 日, アークホテル岡山

小林 慧子, 斉藤 裕也, 山崎 慎一, 木村 邦生, シンケバブ構造形成に及ぼす絡み合い種類の役割—環状・直鎖状高分子ブレンド系における両成分の分子量の効果—, 第 62 回高分子学会高分子討論会, 2013 年 9 月 12 日, 金沢大学

小林 慧子, 山崎 慎一, 木村 邦生, 環状ポリエチレンの静置下結晶化挙動に及ぼす直鎖状ポリエチレンの添加効果, 第 62 回高分子学会年次大会, 2013 年 5 月 29 日, 京都国際会館

Keiko Kobayashi, Role of entanglement species in the formation of shish-kebab -Effect of molecular weight and amount of added linear polymer in cyclic and linear polymer blend-, International Discussion Meeting on Polymer Crystallization 2013, June 30-July 4, 2013, Kyoto, Japan

小林 慧子, 斉藤 裕也, 山崎 慎一, 木村 邦生, シンケバブ構造形成に及ぼす絡み合い種類の役割 - 環状・直鎖状高分子ブレンド系における直鎖状高分子の添加量および分子量の効果 -, 第 61 回高分子学会高分子討論会, 2012 年 9 月 19 日, 名古屋工業大学

山崎 慎一, 環状高分子の静置場および流動場における結晶化, 第 141 回東海高分子研究会講演会, 2012 年 8 月 31 日~9 月 1 日, 榊原温泉白雲荘

Shinichi Yamazaki, Crystallization of Cyclic Polyethylene Under Quiescent State and Flow, Annual Meeting of Polymer Society of Korea 2012, April 12-13, 2012, Daejeon, Korea

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：

番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織  
(1)研究代表者  
山崎慎一 (YAMAZAKI SHINICHI)  
岡山大学・大学院環境生命科学研究科・准教授  
研究者番号：40397873

(2)研究分担者  
なし

(3)連携研究者  
木村邦生 (KIMURA KUNIO)  
岡山大学・大学院環境生命科学研究科・教授  
研究者番号：40274013

(4)研究協力者  
内田哲也 (UCHIDA TETSUYA)  
岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授  
研究者番号：90284083

沖原巧 (OKIHARA TAKUMI)  
岡山大学・大学院自然科学研究科・講師  
研究者番号：70243491

小林慧子 (KOBAYASHI KEIKO)  
岡山大学・大学院環境生命科学研究科・大学院生  
研究者番号：なし