

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2021

課題番号：17K05993

研究課題名(和文) 結晶性高分子の非平衡性を利用した人工的高次構造の構築

研究課題名(英文) Construction of Artificial Higher-Order Structure of Crystalline Polymer Utilizing Non-Equilibrium Property

研究代表者

西田 幸次 (Nishida, Koji)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80189290

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)：リング状の形態を有する高分子の結晶が得られた。これをリングライトと名付けた。リングライトは、単一成分の高分子から成り、同心円状に配置された結晶領域と溶融領域で構成されている。その形成は、ギブズ-トムソン効果の現れの一つである。

一方、溶融体によるリング構造も得られた。こちらは、偏光顕微鏡で観察すると暗黒のリングとして観察されるため、ダークリングと名付けた。ダークリングは、特定の加熱速度が融点の反転を引き起こす効果によって形成した。

リングライトとダークリングは、結晶領域と溶融した領域が逆転した構造となっており、どちらも結晶性高分子の非平衡性を利用した人工的高次構造である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リングライトの形成は、ギブズ-トムソン効果の可視化という意義を有する。純物質の融点是不変と考えられがちであるが、ギブズ-トムソン効果を効果的に利用することで、結晶性高分子の融点が制御可能であるということを示したことになる。

また、融点の反転現象の可視化は、本来低融点であるはずの領域が高融点化するという特異な現象であり、工業的には結晶性高分子材料の耐熱化への応用も期待される。

リングライトとダークリングは、学術雑誌の表紙を飾るほど、“美しい”構造であり、サイエンスの成果が専門外の方への啓蒙につながれば幸いである。

研究成果の概要(英文)： Polymer crystallite having ring-like morphology was obtained which termed “ring-lite” here. The ring-lite consists of the concentrically arranged crystalline and molten regions of a single-component polymer. The ring-lite is one of the consequences of the Gibbs-Thomson effect. On the other hand, a molten ring structure was also obtained. The latter structure was termed “dark-ring”, because it appears like a black circle when observed by polarizing microscope. Contrary to the appearance of ring-lite due to “normal” Gibbs-Thomson effect, the dark-ring was obtained by the inversion of the melting point when a specific heating rate was applied.

The ring-lite and dark-ring have a structure in which the crystalline region and the molten region are reversed. These “artificial” higher order structures of crystalline polymer were obtained by utilizing a non-equilibrium property of the polymeric material.

研究分野：高分子構造，高分子物性

キーワード：結晶性高分子 リングライト ダークリング 融点の逆転 ギブズ-トムソン効果 非平衡性

1. 研究開始当初の背景

高分子の結晶化の研究は半世紀以上の歴史をもつ。しかし、希薄溶液からの単結晶の形成や、流動場下での結晶化で得られるいわゆるシシケバブ構造と呼ばれる繊維構造の形成の場合を除いて、熔融状態からの結晶化の場合、「結晶性高分子の自己組織化により帰結する高次構造は球晶である」と言っても過言でないくらい球晶が頻繁に観察される。今日においても高分子関連の国際誌には頻繁に球晶に関連した研究論文が掲載されることから球晶の普遍性と興味の対象としての長寿ぶりが窺われる。しかし、そのモルロジーを外形的観点から見れば、単なる球状または円盤状であり、専門外の方から見れば「他のもっと面白い形は無いのか?」と言いたくなるくらい単純な形をしている。そこで、本研究では、まさに「球晶に風穴を開ける」べく、外側が結晶状態で内側が熔融状態（熔融状態を急冷固化した非晶状態を含む）という人工的なリング状結晶の形成を企てた。

不変の管の純物質の融点が増えるという現象は、専門外の方には奇異に聞こえるかもしれないが、結晶性高分子の融点は理想的な結晶状態（無欠陥、巨視的サイズ）への外挿値としての平衡融点を上限値として、温度履歴に依存して平衡融点未満の様々な値を示す。融点低下の原因は、球晶を形成しているラメラ状結晶子の表面積（不安定化に寄与）が体積（安定化に寄与）に比べて小さいことにより生じる Gibbs-Thomson 効果によるものである。平衡融点に対して実測される融点が数十°C 程度下回ることも起こり得る。この高分子特有の非平衡性による融点低下現象を上述の人工的なリング状結晶の形成に応用できないかと考えた。

2. 研究の目的

平衡融点に対して実測される融点が数十°C 程度下回るという現象は、高分子の種類を固定しているにもかかわらず、構造や物性が安定しないことを意味し、大変厄介な性質と言える。本研究では、系統的に如何なる条件で結晶化させた後に如何なる条件で熔融させれば、如何なる融点を示すかを調べることを準備段階で行う。その情報が得られれば、逆に、条件を適切に選ぶことで能動的に望みの融点を得る（融点制御）ことができ、高次構造制御に利用することが出来ると思える。

上述の準備段階で得られた情報に基づき、一つの球晶の成長過程の最初に低い融点を得られるであろう結晶化条件を適用し、成長過程の途中から高い融点を得られるであろう結晶化条件を適用する。こうすることで、得られた球晶は見かけ上は一つであるが、同心円状に内部が低融点で、外部が高融点の領域となるであろう球晶状の前駆体を得られる。そこで、低融点領域だけが熔融し、高融点領域が結晶として残る条件で前駆体を加熱することで、人工的なリング状結晶が得られることが期待される。

研究開始当初の背景の項目で述べた様に、Gibbs-Thomson 効果により結晶性高分子の融点が増える現象は、これまでもデータやグラフ上では目にする事はあったが、映像として目にする機会は少ない。そこで、現代言葉で言えば“映える”リング状結晶として Gibbs-Thomson 効果を視覚的に示すことが本研究の第一番目の目的である。

さらに興味深いことに、結晶化後の加熱の仕方によっては、本来低融点であった領域が本来高融点であった領域よりも融点が増えるという現象（融点の逆転現象）を準備段階の実験により見出した。この融点の逆転現象を巧みに利用することで、リング状の結晶領域であった部分が融解し、逆に融解する管であった領域が結晶として残るといふ、構造の逆転現象を視覚的に示すことが本研究の第二番目の目的である。科学的には、この第二番目の目的達成の方が意義深いものになると考えられる。

3. 研究の方法

高分子の球晶はラメラ状結晶子の集合体である。ラメラの厚さ l_{max} に比べて横方向の広がりが十分に大きいと仮定すると、融点 T_m は l_{max} に依存して変化する（Gibbs-Thomson 効果）。一方、高分子の結晶化の速度論からは、結晶化温度 T_c で結晶化させた際のラメラの厚さ l_{max} は、平衡融点 T_m^0 からの過冷却度 ΔT の逆数に比例することが予測される。Gibbs-Thomson 効果と速度論を組み合わせることで、式(1)のように「高分子の融点 T_m は結晶化温度 T_c で決まる」といふ、理論上は非常に単純な関係が得られることになる。ここで、 c は 1 より小さい定数である。

$$T_m(T_c) \sim T_m^0 (1 - c) + c T_c \quad (1)$$

式(1)の関係を模式的にプロットすると、図1の○印のように、平衡融点 T_m^0 を上限値として、結晶化温度 T_c が低下するほど融点 T_m が直線的に低下するという関係が得られる（Hoffman-Weeks plots）。しかしながら、結晶化温度 T_c に対して融点 T_m がこのような“理想的な”直線関係を示す Hoffman-Weeks plots を目にする機会はむしろ稀ではなかろうか。

式(1)が予測している値は、熔融状態にある高分子を“一瞬で”結晶化温度 T_c にまで冷却して結晶化させ、その後、構造の再配列を起こさせるような熱処理（融点測定のための加熱過程も含む）が全く無かったと仮定で

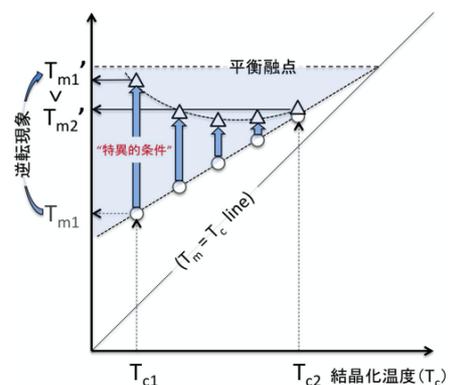


図1. 結晶化温度 T_c と融点 T_m との関係. ○: 理論上の理想的な値. △: 昇温条件に応じて融点が増えることを模式的に示した値.

きる場合のものである。近年の高速 DSC 技術と適切な外挿を用いれば、この仮定を満たせるようになってきた（ただし、ポリエチレンのような結晶化や再配列の速度がとてつもなく速い場合を除く）。構造の再配列は、最初の結晶化の段階で速度論に支配されて形成した“暫定的”構造から平衡状態へ近づこうとすることで起こる。結晶化後の熱処理でどれだけ平衡状態へ近づけるかは暫定的構造の安定性やそこから抜け出すための活性化の障壁の高さによると考えられる。

融点制御の観点からすると、原理的に融点が増加し得る範囲の下限は図 1 の○印の右上がりの斜線と上限は平衡融点の水平線に囲まれた三角形の内側に限られる（左限はガラス転移温度程度）。実際に意図的に融点を制御できる範囲は、様々な結晶化温度 T_c で結晶化させた後、様々な昇温速度で融点 T_m をしらみつぶしに調べれば明らかになるであろう。ここでは、研究の目的で示したリング状結晶の形成と融点の逆転による構造の逆転現象を視覚的に示せる結晶化温度に的を絞って、系統的に昇温速度を変化させて融点 T_m を調べることにした（適切条件の走査）。

上述の適切条件の走査の方法をリング状結晶形成の可視化を目的とした場合と、融点の逆転による構造逆転現象の可視化を目的とした場合とに分けて具体的に説明する。なお、結晶性高分子試料には、Aldrich 社製の poly[(R)-3-hydroxybutyrate] (PHB) Lot. 08715KD を用いた。

リング状結晶の形成に有利な条件は、高温で結晶化させるほど融点が高くなるという、できる限り理想に近い結晶化温度 T_c と融点 T_m との関係を得ることである。そのためには、極力速く結晶化温度 T_c にまで冷却し、また、構造の再配列を起こさせる余裕を与えないように極力速く昇温して融点を測定しなければならない。現時点で高分子試料に最も速い温度変化を与えることができる技術は、高速 DSC であろう。そこで、融点制御の下限値（図 1 の○印の右上がりの斜線）を把握するために高速 DSC 測定を行う。なお、研究の目的が、リング状結晶の形成を視覚的に示すことであるので、最終的には顕微鏡観察下で行える最も速い温度変化法の範囲内で実験を遂行する必要がある。そこで用いる方法が温度ジャンプ法である。顕微鏡観察下での温度ジャンプ法とは、試料および試料を保持するスライドガラスの熱容量を極力小さくし、それらを初期の温度に設定したヒーターブロックに熱的に接触させた状態から目的の温度に設定した別のヒーターブロックに接触させた状態へと素早く移動するという単純な方法である。このような熱的接触で得られる温度変化の速度は、ちょうどフィルム成型等の工業的プロセス過程での温度変化の速度と同程度であると考えられる。したがって、仮に温度ジャンプ法で興味深い構造形成が観察されたとすると、その構造は実験装置内だけの話にとどまることなく、実際に工業生産が可能なものとなり得る。温度変化のさせ方としては単純ではあるが、その過程を光学窓越しにその場観察できる機構が要求される。試料の移動の前で顕微鏡のピントが変化しないように二つのヒーターブロックの高低差がミクロンメートルレベルで小さくおさえられていなければならない。これらの要求を満たすべく、図 2 に示すような多段階の温度ジャンプ装置を開発した[1]。本装置は、試料を移動させる代わりにヒーターブロックが横方向に水平移動することで、顕微鏡は常に試料の同じ位置を観察することができるようにデザインされている。本装置では最大 5 つ

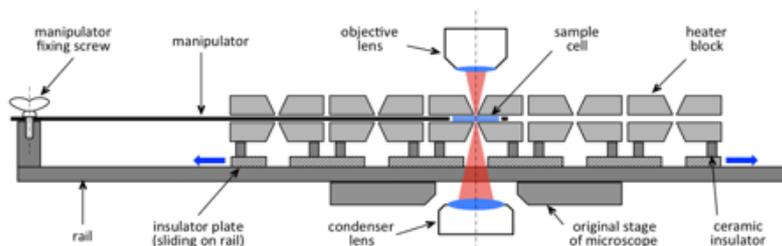


図 2. 多段階温度ジャンプ装置の模式図[2].

の異なるヒーターブロック間のジャンプが行える。例えば、3 つのヒーターブロックを用いると、図 3 に示すような手法で結晶化温度 T_c と融点 T_m との関係を調べることが出来る。この例では、 $T_c = 130^\circ\text{C}$ で $\Delta t_c = 2 \text{ min}$ 間結晶化させた試料の融点 T_m が 161°C であったことが示されている。なお、図中の*印は、設定した T_c で直ちに核形成が始まらない場合に行ったセルフシーディングの過程（この場合ヒーターブロックは 4 つ使用）を示している。同様の実験を種々の結晶化温度 T_c に対して行うことで、融点 T_m の結晶化温度 T_c 依存性の情報が得られる。測定結果は、その他の手法（高速 DSC および通常の DSC 測定）によるデータと共に研究成果の項目で述べる

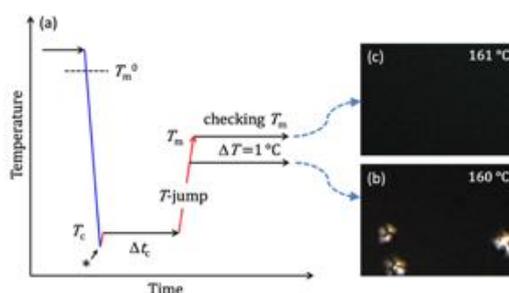


図 3. 多段階温度ジャンプ法と顕微鏡による結晶化温度 T_c で結晶化させた試料の融点 T_m の決定法を示す模式図[2].

融点の逆転による構造逆転現象の可視化に有利な条件の探索には、融点 T_m 決定の際の昇温速度 dT/dt を走査する必要がある。なぜなら、一般に昇温速度が遅いほど、最初の結晶化の段階で速度論に支配されて形成した“暫定的構造”から再配列を起こさせる余裕を与えるからである。しかも、再配列により融点 T_m が上昇する度合いは、結晶化温度 T_c と昇温速度 dT/dt の両方に依存する。そこで、高速 DSC および顕微鏡の両方で、昇温速度 dT/dt を走査して融点測定をおこなった。図 4 に示す例では、 $T_c = 100^\circ\text{C}$ で $\Delta t_c = 5 \text{ min}$ 間結晶化させたのち、 $dT/dt = 0.1^\circ\text{C}/\text{mi}$ で昇温

させた場合の試料の融点 T_m が 169°C であったことが示されている。なお、図中の*印は、図3の場合と同様にセルフシーディングの過程を示している。同様の実験を種々の結晶化温度 T_c と種々の昇温速度 dT/dt に対して行うことで、融点 T_m の結晶化温度 T_c および昇温速度 dT/dt 依存性の情報が得られる。測定結果は、研究成果の項目で述べる (図8)。

高速 DSC 測定は、昇温速度 dT/dt 依存性の測定を得意とする手法である。そのため、前述のように融点制御の下限値を調べると同時に、融点の逆転現象が起こる条件の探索にも用いた。その他、補助的に (高速でない) 通常の DSC 測定も行った。高速 DSC および通常の DSC 測定の結果は、研究成果の項目で述べる (図5)。

4. 研究成果

4-1. 融点 T_m の結晶化温度 T_c 依存性

図5に各種測定法で得られた融点 T_m の結晶化温度 T_c 依存性をまとめた。△印は通常の DSC 測定 (昇温速度 $dT/dt = 60^\circ\text{C}/\text{min}$) のデータ、○印は顕微鏡観察下での温度ジャンプ法のデータ、●印は高速 DSC のデータを元に熱履歴による影響を排除した条件へ外挿した値を示している。●印の二点は、平衡融点 T_m^0 (◆印) と結ぶ直線上にあり理想的な Hoffman-Weeks plots の特徴を示している。よって、これらの二点と平衡融点 T_m^0 とを結んだ線が融点に変化し得る範囲の下限となる。研究開始当初の背景の項目で述べた様に、測定手法、したがって測定条件が異なるだけで、結晶性高分子の融点が広範に変化することが図5からわかる。また、他の測定法のデータも高温側で平衡融点 T_m^0 (◆印) に収束する傾向を示している。なお、図3で例示した以外の条件で○印のデータ点を得るための実験は、文献[2]の Supporting Information として公開されている。また、△印および●印のデータ点を得るための実験は、文献[2]の本文に記載されている。

4-2. 二重のリング状結晶

研究の方法の項目で述べたように、リング状結晶の形成に有利な条件は「高温で結晶化させるほど融点が高くなっている領域」である。図5の○印の結晶化温度 $T_c = 100^\circ\text{C}$ と 140°C の間でその条件が満たされていることがわかる。ただし、 $T_c \geq 130^\circ\text{C}$ では過冷却度が小さく結晶化に長時間を要するので、高温側の T_c として 120°C を、低温側の T_c として 100°C を選択してリング状結晶を形成させることとした。

リング状結晶を形成させる際に実際に用いた時間-温度プロセスを図6に示す。印象的な構造とするために、ここでは、一重ではなく二重のリング状結晶が形成するプロセスとした。このような多段階の時間-温度プロセスを行うことができるのは、図2で示した多段階の温度ジャンプ装置 [1] の大きなアドバンテージである。

図6の①~④の各時点で撮影した顕微鏡写真を図7に示す。①~③が前駆体の形成過程であり、③の直後の温度ジャンプによる昇温により低融点領域だけを溶融させて④に示す二重のリング状結晶を得た。なお、④以降で、ガラス転移温度以下へ急冷することにより、溶融した領域もガラス状態で固化し、得られた構造を固定することができる。

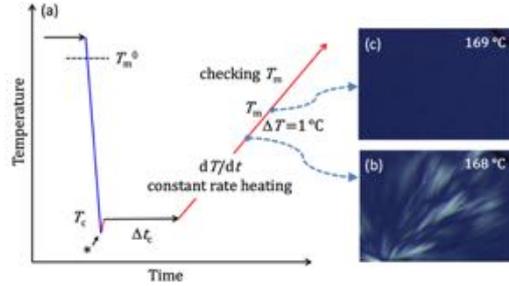


図4. 融点 T_m の昇温速度 dT/dt 依存性を調べる方法を示す模式図[2]。

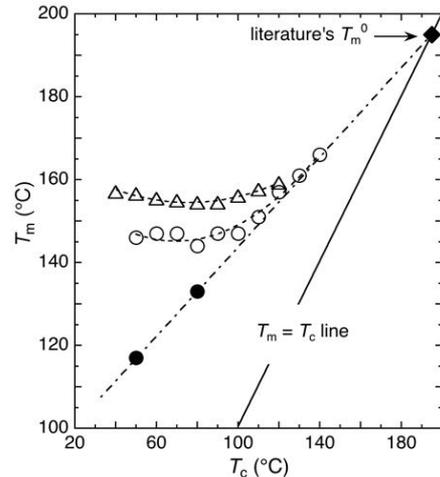


図5. 各種測定法で得られた融点 T_m の結晶化温度 T_c 依存性[2]。

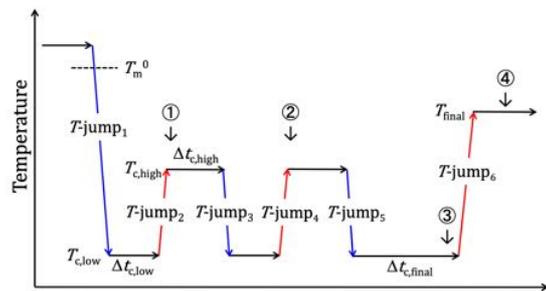


図6. 二重のリング状結晶を形成させる際に用いた時間-温度プロセス[2]。

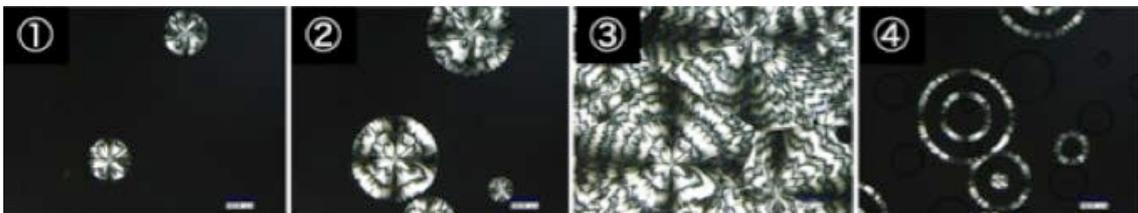


図7. 所定の時間-温度プロセス (図6) にしたがって形成させた二重のリング状結晶 [2]。

4-3. 融点の逆転による構造逆転

図8は二重のリング状結晶の形成の際に選択したのと全く同じ2つの温度（高温側の $T_c = 120^\circ\text{C}$ と低温側の $T_c = 100^\circ\text{C}$ ）で結晶化させた試料の融点 T_m を、昇温速度 dT/dt を走査して測定した結果である。手法は、図4で示したとおりであり、図4で例示した以外の条件のデータ点を得るための実験は、4-1の項目で記述したのと同じサイトで公開されている。昇温速度 dT/dt が速い条件では、「高温で結晶化させるほど融点が高くなる」と言う理想的条件の場合と定性的に同じ高低関係になっていることが分かる。ところが、昇温速度 dT/dt が遅くなるにつれて「低温で結晶化させた場合の方が融点が高くなる」と言う融点の逆転現象が起こることが示されている。これは、本研究の目的遂行のためだけの情報にとどまらず、融点制御の可能性を広げることが示唆される非常に興味深く、将来的に利用価値の高い重要な結果と言える。

融点の逆転による構造逆転現象を可視化する際に実際に用いた時間-温度プロセスを図9に示す。視覚的に印象深い構造とするために、ここでも、一重ではなく二重の溶融帯を形成するプロセスとした。

図9の①～④の各時点で撮影した顕微鏡写真を図10に示す。①～③が前駆体の形成過程であり、③の直後から開始する等速昇温により本来高融点であった領域だけを溶融させて④に示す二重の溶融帯を得た。



図10. 所定の時間-温度プロセス（図9）にしたがって可視化した構造逆転現象 [2].

4-4. おわりに

得られた人工的高次構造が“映えた”ことが評価され、Crystal Growth & Design誌2022年1月号のSupplementary Cover（準表紙）に採択された（図11）。なお、このSupplementary Coverへは下記のサイトから非購読者の方もオープンアクセス可能である（無料）。

https://pubs.acs.org/pb-assets/images/_journalCovers/cgdefu/cgdefu_v022i001-4.jpg?0.6427557780101045

科研費（研究課題番号:17K05993）の支援に感謝する。研究期間の途中でコロナ禍に遭遇し、当初の予定より進捗が遅れたが、科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）補助事業期間延長措置のおかげで研究を完遂させることができた。寛大な措置に感謝する。

Supplemental Coverの原稿作成にあたり、投稿先の印刷方式に適合するように顕微鏡写真の色合いを原色に近づけることにご協力くださった古谷勉博士にこの場をかりて謝意を表す。

文献

- [1] Nishida K, Specifications of multiple-temperature-jump hot-stage for in situ observation and examples of application, J. Fiber Sci. Technol. 75, 145-152 (2019).
- [2] Nishida K, Hikima Y, Koga T, Ohshima M, Visualization of Nonequilibrium Properties of a Crystalline Polymer: Formation of Ring-Lite Due to the Gibbs-Thomson Effect and Dark-Ring Due to the Melting Point Inversion, Cryst. Growth Des. 22, 441-448 (2022).

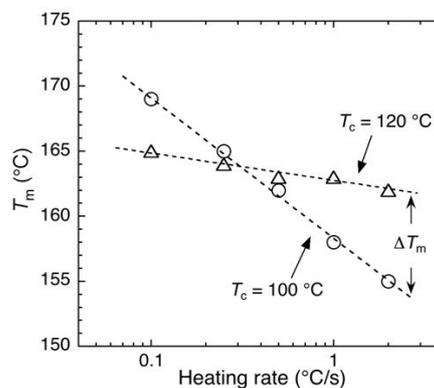


図8. 融点 T_m の昇温速度 dT/dt 依存性[2].

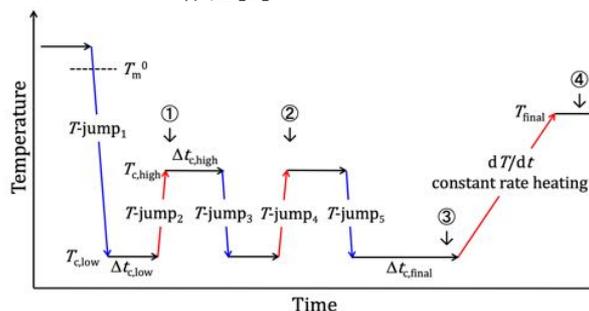


図9. 融点の逆転による構造逆転現象を可視化する際に用いた時間-温度プロセス[2].



図11. Crystal Growth & Design誌第22巻のSupplementary Cover.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Chonan Yuta, Matsuba Go, Nishida Koji, Hu Wenbing	4. 巻 213
2. 論文標題 Crystal morphology of polyurea on rapid quenching	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 123201 ~ 123201
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2020.123201	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Nishida Koji	4. 巻 75
2. 論文標題 Specifications of Multiple-Temperature-Jump Hot-Stage for <i>In Situ</i> Observation and Examples of Application	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Fiber Science and Technology	6. 最初と最後の頁 145 ~ 152
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2115/fiberst.2019-0017	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Nishida Koji, Hikima Yuta, Koga Tsuyoshi, Ohshima Masahiro	4. 巻 22
2. 論文標題 Visualization of Nonequilibrium Properties of a Crystalline Polymer: Formation of Ring-Lite Due to the Gibbs-Thomson Effect and Dark-Ring Due to the Melting Point Inversion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 441 ~ 448
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.1c01069	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 西田幸次
2. 発表標題 その場観察用多段階温度ジャンプ装置と観察例
3. 学会等名 繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西田幸次
2. 発表標題 結晶性高分子の非平衡性を利用した高次構造制御
3. 学会等名 繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西田幸次
2. 発表標題 高分子の結晶化の基礎と構造制御への応用
3. 学会等名 京大テックフォーラム（招待講演）（招待講演）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.cgd.1c01069 https://pubs.acs.org/pb-assets/images/_journalCovers/cgdefu/cgdefu_v022i001-4.jpg?0.6427557780101045 http://www.phys.polym.kyoto-u.ac.jp/knishida_research.html

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