

平成 21 年 5 月 30 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19550204

研究課題名 (和文) メゾ相を経由する高分子結晶化による高次構造制御

研究課題名 (英文) Control of Higher Order Structure by Crystallization
via Mesomorphic Phase

研究代表者

西田 幸次 (NISHIDA KOJI)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：80189290

研究成果の概要： 高輝度の X 線源と高速の時分割測定が可能な放射光施設 (Spring-8)、および、自ら開発した急冷過程を X 線回折装置内で再現する高速温度ジャンプ装置を用いて、アイソタクチックポリプロピレン (iPP) がメゾ相を形成する瞬間のその場観測に成功した。また、iPP 以外のメゾ相を形成する結晶性高分子の探索を行い、ポリブチレンナフタレート (PBN) が iPP と類似のメゾ相を形成することを突き止めた。さらに、上述の 2 種類のメゾ相形成高分子に対して、メゾ相からの加熱過程での結晶化を伴う高次構造形成過程についても示差走査熱量測定、変更解消光透過測定、小角 X 線散乱等を用いて明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,600,000	1080,000	4,680,000

研究分野：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：高分子、メゾ相、アイソタクチックポリプロピレン

1. 研究開始当初の背景

様々な物質科学の分野において、「メゾ相」や「中間状態」といった言葉を冠した研究をよく目にするようになってきた。物質の対象を本研究で取り扱う結晶性高分子に限定した場合でも、熔融状態よりも若干揺らぎが大きいといった程度の非晶状態に近いものから、欠陥はあるものの事実上、結晶と言ったものまで、完全な非晶と完全な結晶との間にあるものが広義の意味でメゾ相や中間状態として扱われている。このようにメゾ相や中間状態が結晶性高分子の分野で盛んに議論 [G. Allegra ed. Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization III, Adv. Polym. Sci., 191 (2005)] されるようになった背景に

は、長年手付かずのブラックボックスであった結晶化誘導期における構造形成への関心の高まりがあげられる。バルクの熔融体や溶液中でランダムコイル状態にある高分子鎖が結晶化する際に、何らの過渡的状态も経ずにいきなり秩序立った結晶格子を組むとは考えにくい。したがって、非晶と結晶との間に何らかの中間状態が存在することは否定しがたい。実際に幾つかの高分子では、その結晶化誘導期において熔融状態とは異なる構造が走査可能な時間および空間スケールで観測されている。これら結晶化誘導期に現れるメゾ相や中間状態 [G. Strobl, Eur. Phys. J. E, 165, 3 (2000)] は、結晶化可能な温度域では過渡的にのみ存在し、結晶化の進行に

つれて消失してしまうものである。

これに対して、本研究で取り上げるメゾ相は、結晶や非晶といった両極端に近いものではなく、まさしく中間的な構造を持ち、また、結晶化の過程中に過渡的にのみ存在するタイプものではなく、(準)安定性が高く、本来結晶化してもおかしくないガラス転移温度 (T_g) 以上にあたる室温付近 (物質による) に戻してもメゾ相のまま取り出し得るものである。特に、そういったメゾ相を経由した後熱処理等を行い活性化させることにより、ローカルには同一の結晶格子を持ちながらも、直接熔融状態から結晶化させた場合とは異なる高次構造や物性が得られるものが興味の対象である。

2. 研究の目的

メゾ相経由の有無という結晶化のパスの違いにより、なぜ、異なる高次構造が生成するのか、という疑問がそもそもの研究の動機である。この疑問を解決するために、特異な高次構造が得られるまでの過程を 1)メゾ化の過程、2)メゾ相からの結晶化の各段階に分けて、それぞれの段階での構造や構造形成の機構を冷却や加熱の条件をパラメータとして調べ、メゾ相を経由する結晶化の全機構を解明することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

本研究課題申請と平行して、「高速温度ジャンプ法によるメゾ相を経由する高分子の結晶化」と言う課題で SPring-8 での共同利用実験に採択されたことにより、研究の目的で述べたメゾ相の形成機構を X 線の広角回折と小角散乱とを用いて詳細に検討する。このメゾ相の形成過程は、試料を急冷する過程での観察となる。また、メゾ相を経由する高次構造形成過程は、急加熱、または、一定速度での加熱過程での観察となる。これらの各種の熱的過程を SPring-8 のビームライン上で観察するために温度調製装置の改良を行って実験に望む。SPring-8 での共同利用実験に加えて、研究室内では、メゾ相を経由して得られた試料に対して、偏光解消透過光測定、光学顕微鏡、DSC、光散乱等の装置を用いて、高次構造の解析を行う。特に、メゾ相は、結晶に比べて複屈折性が低い、結晶化により複屈折性が敏感に変化することが予測される。この過程を偏光解消透過光測定により詳細に検討する。

4. 研究成果

4-1. 緒言

静置場 (剪断や伸張などの流動を加えない

状態) での高分子の結晶化のプロセスは、温度履歴の見地から「熔融結晶化」と「ガラス結晶化」との2つに大別される。前者は融点以上で熔融させた試料を結晶化温度へと降温して結晶化させる最も基本的な方法であり、多くの場合、球晶が生成する。後者は融点以上で熔融させた試料を急冷により一旦ガラス固化させた後、結晶化温度へと昇温して結晶化させる方法である。ガラス固化する過程で熔融状態の構造を保ったまま理想的な凍結がなされていれば、その後の昇温による結晶化の挙動は同じ温度での熔融結晶化の場合と同様のものとなることが期待される。実際のガラス結晶化においては、球晶の生成頻度が高くなる傾向があるものの、少なくとも定性的には同様の結晶化挙動を示す。球晶の生成頻度が高くなる原因としては、ガラス固化する過程での冷却速度が不十分なせいによる結晶核の発生や結晶核が発生しないまでも冷却過程で生じた密度揺らぎや歪みが結晶核の生成を促進する部位として働くことなどが考えられる。

ここでは、上述の「熔融結晶化」および「ガラス結晶化」に次ぐ第三の結晶化として「メゾ相からの結晶化」について報告する。「メゾ」という言葉はさまざまな分野で用いられ、長さのスケールや状態に関して何か中間的なものさすときに用いられる。ここでは、結晶と非晶の中間的な構造を持つものとの意で「メゾ相」という言葉を用いているが、現時点ではそれほど多くの結晶性高分子に対してメゾ相と言えるものが見つからないので、共通に認識されたメゾ相の定義と言えるものは無い。とりあえず、メゾ相と考えられるもののうち、メゾ相を経由して結晶化させることにより、結果的に熔融結晶化やガラス結晶化の場合と異なる結晶化挙動、高次構造、物性等を示すものを興味の対象としている。そのようなメゾ相をもつ結晶性高分子の代表例はアイソタクチックポリプロピレン (iPP) である。iPP のメゾ相は、巨視的には透明なフィルム状で得られ、工業的には「スメチカ晶」の呼び名で知られている。

4-2. iPP のメゾ相の構造

メゾ相を構成している iPP 鎖のコンホメーションは、 α 型などの結晶中でのコンホメーションと同じく、3/1 螺旋構造であることが判っている。しかし、それらのパッキングの仕方が結晶中の場合に比べて鎖軸の横方向および縦方向ともにルースであり、広角 X 線回折 (WAXD) により二つのブロードなピークを示す (図 1(a), (b)) [1]。

二つのブロードなピークのうち、低角側のピークは延伸試料の場合に赤道方向に現れる (図 1(c)) ことから鎖軸の横方向の相関に対応する。この低角側のブロードなピークだ

けならば、相関は液体的であり一般的なアモルファス高分子に似たものであると言えるが、メゾ相 iPP の特徴は二つ目の高角側のブロードなピークを有することである。高角側のピークは延伸により子午線方向で左右にスプリットして現れる (図 1(c)) ことから、鎖軸の縦方向にもブロードながら相関を持つことを示している。すなわち、メゾ相 iPP は WAXD スケールで見ると、ルーズながらスメクティック構造を有していると言える。

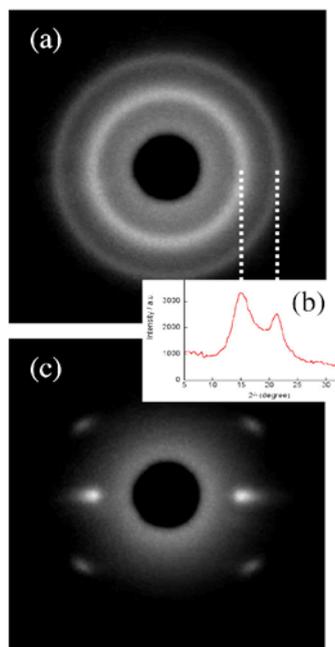


図 1 (a)メゾ相 iPP からの 2次元の広角 X 線回折、(b)一次元の広角 X 線回折、(c)メゾ相 iPP の延伸物からの 2次元の広角 X 線回折 (延伸方向は子午線方向)。

メゾ相 iPP は、WAXD で測定されるスケールよりも大きなメゾスケールにおいてノジュールとよばれるボール状粒子の集合体を形成している。室温におけるノジュールのサイズは、電子顕微鏡により約 10 ナノメートルであることが報告されている [2]。メゾ相 iPP の小角 X 線散乱 (SAXS) には、結晶性高分子の長周期構造からの散乱に類似したピークが散乱ベクトル q の値にして 0.6 nm^{-1} 付近に現れるが、これは上述のノジュール構造を反映したものであり、積層ラメラ構造に由来するものでないことに注意したい。

メゾ相 iPP のノジュールサイズよりも高次のスケールでの不均一性は、熔融状態から急冷によりメゾ相を形成する過程において極短時間の間、光学顕微鏡スケールで激しい揺らぎとして過渡的にのみ観察されるが、メゾ相の形成が終了した後は少なくとも光学顕微鏡で観察可能な痕跡をほとんど残さな

い。したがって、得られたメゾ相 iPP は巨視的には緒言で述べたように透明となる。

4-3. iPP のメゾ相形成過程

iPP のメゾ相は、実験室レベルでは熔融フィルムを氷水中へ素早く浸漬することで得られる。工業的には熔融物の冷却ロールとの接触で得られる。これらの工程において iPP を結晶化させることなくメゾ化させるには球晶成長速度が最も速い温度領域を速い冷却速度 ($80\sim 100^\circ\text{C}/\text{sec}$) で通過させる必要があり、iPP のメゾ化は結晶性高分子材料が温度変化に対して示す最も速い転移現象の一つである。この過程をその場観測することは実験技術的には非常にチャレンジングな課題である。

図 2 に、熔融 iPP を -10°C に急冷した際の WAXD 測定の結果を 0.04 秒間隔で示す。冷却開始直後では、アモルファス特有の幅広のハローが確認されるが、時間経過に連れて 15° 付近のピークが成長し、メゾ相特有の二つの幅広のピークへと発展した。0.04 秒間隔で測定していることから分かる様に、メゾ化は非常に速く進行することがわかる。この様に、急冷過程で無定形の熔融状態からメゾ相が形成していく非常に速い過程をモニターすることに成功した。

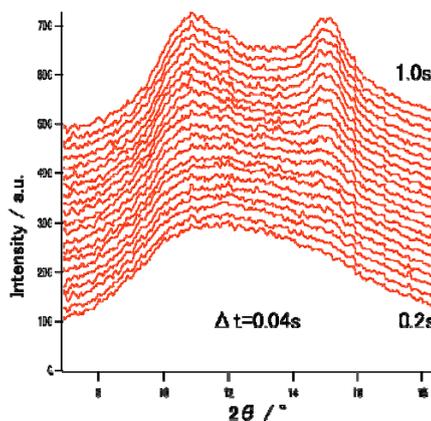


図 2 熔融した iPP を -10°C へ急冷した際の WAXD の高速時分割測定。

図 3 に、WAXD で測定したのと同じ熔融 iPP を -10°C に急冷した際の SAXS 測定の時間発展の結果を示す。初期にはピークを持たない単調な散乱曲線であったものが時間の経過につれて、徐々にノジュール間の相関に起因する 0.6 nm^{-1} 付近にピークを持った散乱曲線へと変化していくことがわかる。しかし、散乱強度の時間変化は単調ではない。例えば本図で示した最も時間の遅い 3.2 秒後のピーク強度は 1.2 秒のものに比べて明らかに強度が弱い。

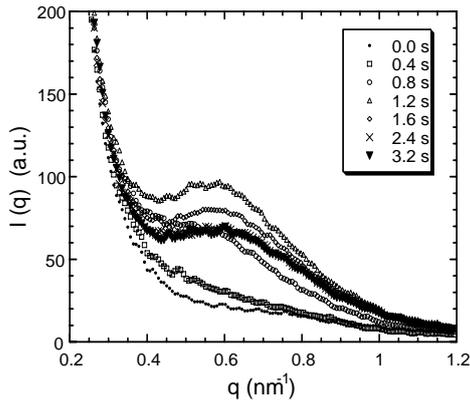


図3 溶融した iPP を -10°C へ急冷した際の SAXS の高速時分割測定。

この挙動を詳しく調べるために、図4に散乱曲線の積分強度を時間に対してプロットしたものを示す。図から明らかなように、積分強度は1秒付近で最大値を示した後、減少して一定値に収束している。メゾ化に伴い散乱強度がこのように特異的な強度発展を示す構造モデルについて考察中である。

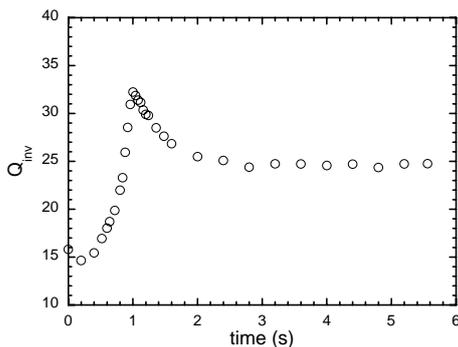


図4 溶融した iPP を -10°C へ急冷した際の SAXS の高速時分割測定から得られた積分散乱強度の時間発展。

4-4. iPP のメゾ相からの結晶化過程

今回の研究題目の主題であるメゾ相からの結晶化について述べる。iPP のメゾ相は、緒言で述べたように結晶とアモルファスとの中間的な構造を持ち、エネルギー的には準安定状態と考えられる。Schickらによる高速冷却過程における示差走査熱量測定 (DSC) によるとメゾ相形成に際しては結晶化に近いレベルの発熱をとまなう [3]。したがって、メゾ相からの昇温結晶化過程を DSC により走査した場合、主な転移となるメゾ相からの結晶化によるエンタルピー変化は小さく鈍感な測定となると考えられる。さらに、量的には少ないが大きなエンタルピー変化をとまなう転移 (メゾ相からアモルファス、アモル

ファスから結晶) が錯綜することにより、単純には DSC 曲線を解釈することができない。本研究では、DSC 測定と同様の等速昇温過程において WAXD を測定し、そこから得られた温度対結晶化度の関係を温度で微分 (微分結晶化曲線) することにより結晶化度に比例したコントラストの付いた形での DSC 類似の情報を得る。これにより、メゾ相からの結晶化過程における結晶生成と融解とを直接評価することができる。

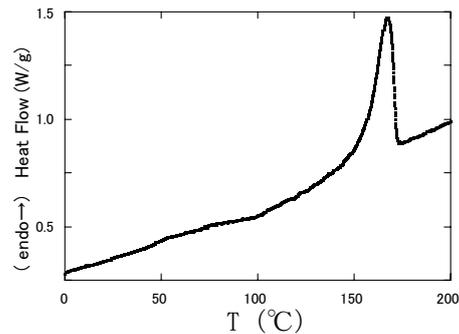


図5 iPP のメゾ相からの昇温過程での DSC。

図5に iPP のメゾ相を $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温させた際の DSC 曲線を示す。45~ 50°C 付近にメゾ相のガラス転移温度 (T_g^{meso}) と考えられる変局点があり、また、 100°C 付近にメゾ相からの結晶化によるものと考えられる弱くブロードな発熱側へのピークが存在する。 160°C 付近の鋭い吸熱側へのピークは結晶の融解によるものである。 160°C 付近の吸熱融解ピークの面積に比して、 100°C 付近の発熱結晶化ピークの面積は遥かに小さく、上述のように DSC ではメゾ相からの昇温結晶化を精確には評価し難いことがわかる。

図6は iPP のメゾ相を $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で等速昇温させた際の WAXD 測定の温度変化を 30°C から 170°C まで 10°C おきに示したものである。メゾ相に特有の2つの広幅のピークから徐々に結晶化し、 150°C 付近で最も鋭い結晶によるピークを示した後、 170°C では無定形の溶融状態に特有の1つの広幅のピークへと連続的に変化していく様子がわかる。

図7には、図6と同様の実験を昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ でおこなった結果をもとに、回折曲線から結晶成分を抽出し、温度対結晶化度の関係を温度で微分したものを示す。この微分結晶化曲線では、 100°C 付近を中心とする結晶化ピークと 160°C 付近を中心とする融解ピークともに明瞭かつ面積がほぼ等しくなっていることがわかる。DSC 曲線と WAXD から求めた微分結晶化曲線における見かけの融解開始温度のズレは、緒言で述べたメゾ相からアモルファスあるいはアモルファスから結晶への転移の錯綜によるものと考えられる。

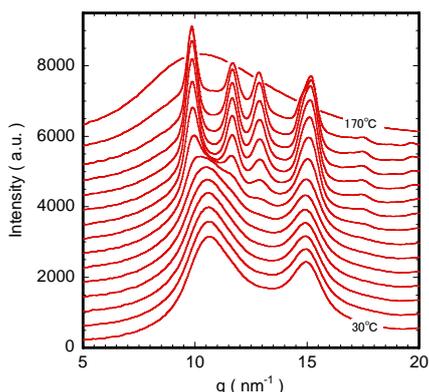


図6 iPPのメゾ相からの昇温過程でのWAXD。(10°Cから170°Cまで10°C毎に測定したものを縦軸の値を400ずつスライドして表示)

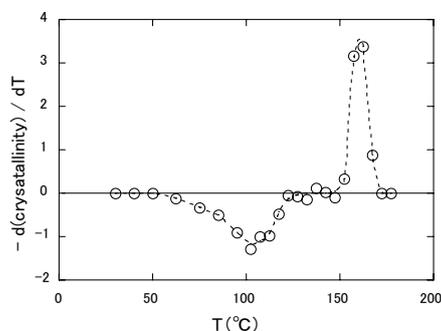


図7 iPPのメゾ相からの昇温過程での微分結晶化曲線。

iPPを溶融状態から比較的浅い過冷却温度で放置すると周知のように球晶が生成する。特に80~100°C付近で溶融結晶化させた場合には、速い球晶成長の様子が観察される。これに対し、iPPのメゾ相を100°C付近にまで昇温しても、球晶等の μm オーダーでのモルホロジーは全く観測されない。しかし、実際には図7からわかるように100°Cでは結晶化している。このように実際には結晶化しているにもかかわらず μm オーダーでのモルホロジーが観測されないことの大きな要因の一つが、小角散乱の項で述べたノジュール構造によると考えられる。ノジュール粒の大きさは温度にもよるが、SAXSピークや電顕像から判断して約10~数十nmである。各ノジュールが界面で隔てられている限り、単結晶あるいは結晶ラメラはノジュールの大きさを越えることが出来ない。すなわち、ノジュール構造が存在する限り、メゾ相からの結晶化により生成する微結晶のサイズは最大でもノジュールの大きさである約10~数十nmということになる。このことが球晶等の μm オーダーの構造への発展を阻害している。材料として考えれば、ノジュールの大きさ以上のスケ

ールでは均質であると言える。

では、メゾ相からの結晶化では μm オーダーに達する結晶粒が全く得られないのか、と言うとそうでもない。図8はメゾ相iPPをDSC測定の場合と同じ条件で昇温させた過程で、透過偏光強度を測定し温度で微分したものを示している。微分することによりDSCと同様に各温度での構造形成を評価することができる。結晶化や溶融によるピークはDSCやWAXDの場合と同じく160°C付近に出ているが、DSCやWAXDでは、観測されなかった新たな構造形成を示すピークが融点直下の150°C付近に観測される。WAXDでは結晶化度の一次に比例した量が評価されるのに対して、透過偏光強度は生成する結晶粒の量と大きさに重みの付いた物理量として観察される。すなわち、同じ結晶化度ならば少数の大きな結晶粒として存在した場合の方が観測値が大きくなる。このことを考慮すると、150°C付近は、100°C付近で生成した光学顕微鏡では観察出来ない程度に小さな微結晶が融合することによって、より大きな結晶粒への成長が促進される温度であることが解る。

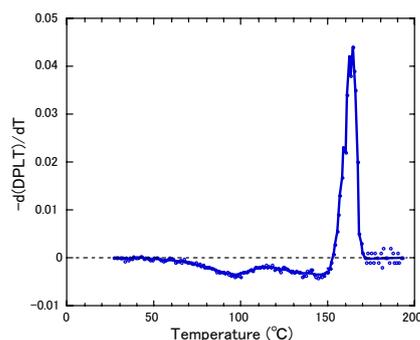


図8 iPPのメゾ相からの昇温過程における微分偏光透過強度曲線。

メゾ相からの結晶化では、以上見てきたように、温度によって結晶化しても結晶粒が大きくなり難い領域と逆に結晶粒の増大が促進される特異的な温度領域とがあることが解る。このようなメゾ相の特徴を巧く利用することで、目的に応じた高次構造制御に応用できるものと考えられる。

文献

- [1] 西田幸次, 小西隆士, 金谷利治, *繊維学会誌*, **63**, 412 (2007).
- [2] T. Ogawa, H. Miyaji, K. Asai, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **54**, 3668 (1985).
- [3] A. Gradys, P. Sajkiewicz, A. A. Minakov, S. Adamovsky, C. Schick, T. Hashimoto, K. Saijo, *Materials Science and Engineering A*, **413-414**, 442-446 (2005).

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 3 件)

① Konishi T, Nishida K, Matsuba G, Kanaya T, Mesomorphic Phase of Poly(butylene-2, 6-naphthalate), *Macromolecules*, **41**, 2008, 3157-3161.

② 金谷利治、西田幸次、松葉豪、小西隆士、メゾ相を経由する結晶化による高分子の高次構造制御、*日本化学繊維研究所講演集* **64**, 2007, 53-60.

③ 西田幸次、小西隆士、金谷利治、結晶性高分子におけるメゾ相、*繊維学会誌*, **63**, 2007, 412-416.

[学会発表] (計 10 件)

① Koji Nishida, Mesomorphic Phase of Isotactic Polypropylene -Rapid Temperature Jump Study-, *The 3rd TAIWAN-JAPAN WORKSHOP on neutron science*, 2008. 12. 4, Kyoto, Japan.

② 岡田一馬、西田幸次、松葉豪、小西隆士、金谷利治、メゾ相アイソタクチックポリプロピレンの昇温過程における構造形成、*第57回高分子学会討論会*、2008. 9. 24、大阪市立大.

③ 西田幸次、メゾ相を経由する高分子材料の高次構造制御、*第39回繊維学会夏季セミナー*、2008. 9. 12、滋賀県近江八幡市.

④ 西田幸次、山本純平、岡田一馬、麻川明俊、小西隆士、松葉豪、金谷利治、メゾ相を経由する高分子の結晶化、*第17回繊維連合研究発表会*、2008. 8. 29、奈良女子大学.

⑤ Koji Nishida, Rapid Temperature Jump Stage for Optical Microscope, *The Polymer Processing Society 24th Annual Meeting*, 2008. 6. 18, Selano, Italy.

⑥ 西田幸次、岡田一馬、小西隆士、金谷利治、アイソタクチックポリプロピレンのメゾ相のアニール効果、*第57回高分子学会年次大会*、2008. 5. 28、パシフィコ横浜.

⑦ 山本純平、西田幸次、岡田一馬、小西隆士、金谷利治、アイソタクチックポリプロピレンのメゾ相のアニール効果、平成 19 年度繊維学会秋季研究発表会、2007. 10. 26、京都工芸繊維大学.

⑧ Konishi T, Nishida K, Kanaya T, Formation of Mesomorphic Phase in Poly(butylene-2, 6-naphthalate), *International Symposium on Polymer Crystallization*, 2007. 9. 22, Mishima, Japan.

⑨ Nishida K, Yamamoto J, Okada K, Konishi T, Kanaya T, Annealing of Mesomorphic Phase of Isotactic Polypropylene,

International Symposium on Polymer Crystallization, 2007. 9. 22, Mishima, Japan.

⑩ T. Konishi, K. Nishida and T. Kanaya, Mesomorphic Phase of Poly(butylene-2, 6-naphthalate), *The International Symposium Organized by Institute for Chemical Research*, 2007. 6. 11, Kyoto, Japan.

[その他]

西田幸次、本研究課題に関連の業績により、平成 21 年度繊維学会賞「その場観測法による繊維・フィルム中の高次構造形成過程に関する研究」(平成 21 年 6 月 10 日授賞内定).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西田 幸次 (NISHIDA KOJI)
京都大学・化学研究所・准教授
研究者番号：80189290

(2) 研究分担者

金谷 利治 (KANAYA TOSHIJI)
京都大学・化学研究所・教授
研究者番号：20152788

(2008 年度から連携研究者へ移行)

松葉 豪 (MATSUBA GO)
京都大学・化学研究所・助教
研究者番号：10378854

(2008 年度から連携研究者へ移行)

(3) 連携研究者