

平成22年 5月20日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19550211
 研究課題名（和文） 相互侵入球晶の形成ダイナミクスと球晶内非晶空間
 研究課題名（英文） Formation dynamics of interpenetrating spherulites and amorphous spaces in spherulites
 研究代表者
 池原 飛之（IKEHARA TAKAYUKI）
 神奈川大学・工学部・教授
 研究者番号：90242015

研究成果の概要（和文）：2種類の結晶性高分子のブレンド系は、一方の成分の球晶中における他方の成分の球晶成長（相互侵入球晶の形成）を示すことがある。この形成過程と球晶成長速度を解析することで、(1)ブレンド系では主に球晶内のフィブリル間で、ブロック共重合体系では主にラメラ間で結晶化が起こっていること、(2)既に存在している結晶が他の成分の結晶形態と成長過程に影響すること、(3)ブロック共重合体のブロック間結合が分子運動に与える影響などを明らかにした。これらの研究成果から、高分子球晶内の非晶空間を利用することで新たな材料設計が可能であるという結論を得た。

研究成果の概要（英文）：Binary blends of crystalline polymers often show the formation of interpenetrating spherulites, namely, the spherulitic growth of one component inside a spherulite of the other component. We have shown, by analyzing the formation process and the spherulitic growth rate of interpenetrating spherulites, (1) that the crystallization takes place mainly in the interfibrillar and interlamellar regions of a spherulite in a blend and copolymer systems, respectively, (2) the influence of existing crystals on the crystalline morphology and growth process of the other component, and (3) the effect of interblock bonds of block copolymers on the molecular mobility. The obtained research results indicate a possibility of a novel guideline for designing a material with use of amorphous spaces inside spherulites.

交付決定額

(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	500,000	150,000	650,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：高分子物性

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、球晶、ブレンド、ブロック共重合体、相互侵入球晶、ラメラ構造

1. 研究開始当初の背景

これまで研究代表者らは、融点以上の温度で相溶する結晶性/結晶性高分子ブレンドに

おいて、一方の成分の球晶が他方の成分の球晶と接してもそこで成長が停止せず球晶内に侵入して成長する相互侵入球晶が形成さ

れることを報告している。通常の結晶系では、結晶同士が互いに接するとそこで成長が止まり、明瞭な境界が形成されるが、相互侵入球晶系ではそのようなことはない。

図 1 に poly(butylene succinate)/poly(vinylidene chloride-co-vinyl chloride) (PBSU/PVDCVC)系における相互侵入球晶の形成過程を示す。侵入前(a)の PBSU と PVDCVC 球晶の明るさを比較すると PBSUの方が明るく、侵入後(b)には PVDCVC の侵入された部分(矢印)は明るくなる。

この現象が起こるには、PVDCVC の球晶内に十分な量の PBSU 融液が含まれていること、及び十分な量の非晶空間が存在していることが必要である。一般にポリマーブレンド中で一方の成分が結晶化して全体積を埋めるとき、他方の成分は球晶内のラメラ間またはフィブリル(ラメラスタック)間に排除される。これらの非晶部の空間の大きさが相互侵入球晶形成ダイナミクスに大きく影響している可能性がある。

図 2 に PBSU/poly(ethylene oxide) (PBSU/PEO)系での相互侵入球晶の相互侵入球晶形成過程を示す。この場合は融点の差が大きいため両成分は同時に結晶化せず、まず消光リングを示す PBSU 球晶が全体積を埋める。PEO 球晶は PBSU 球晶内で核生成し(図 2a)、球晶形態を保ったまま成長する(図 2b)。PBSU 球晶内で PEO が結晶化した後も、試

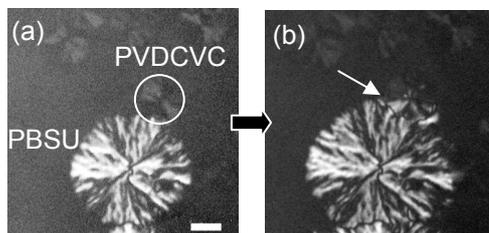


図 1: PBSU/PVDCVC 系の結晶化過程

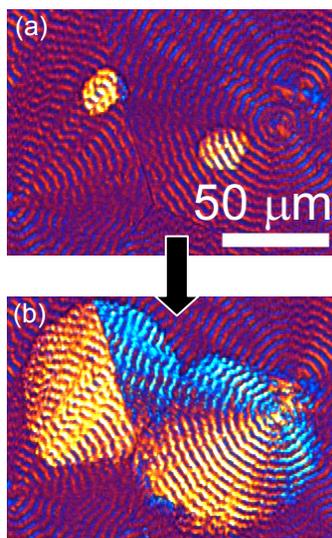


図 2: PBSU/PEO 系の PEO の結晶化過程

料の複屈折性は元々存在している PBSU 球晶の複屈折性を保っている。これは、PEO のラメラが PBSU のラメラに沿って成長することを示している。更に、消光リングの加色(青)と減色(黄)のパターンも変化せず、それは PEO の結晶化前よりも明確になる。消光リングは結晶ラメラがねじれることにより生じるため、図 2 はねじれている PBSU ラメラの影響で、単体では消光リングを示さない PEO のラメラもねじれたことを示している。この場合、PBSU ラメラは PEO ラメラの鋳型(テンプレート)になっているとも言える。

これまで相互侵入球晶が報告された例は、海外では同種球晶同士で 1 例、異種球晶間で 2 例である。研究代表者らは異種の形成例を既に 5 例発見し報告した。これ以外の報告例は研究代表者らの知る限りない。相互侵入球晶の結晶化ダイナミクスに関する研究や、それをアモルファス領域のサイズと関連づけて議論する試みは全くない。他の球晶内で成長するラメラ形態が変化するという観点からの研究も全くない。

2. 研究の目的

本研究では相互侵入球晶の形成過程におけるダイナミクスの解析と球晶内部非晶域の関係、および、相互侵入球晶を利用したラメラ形態の制御と新規ラメラ形態の構築などを目的として研究を推進する。本研究では相互侵入球晶形成過程を 2 次元的な拘束空間での結晶化モデルとして取り扱う。

(1)相互侵入球晶の形成条件・ダイナミクスについて、空間サイズとの相関を明らかにする。まず他の球晶内で成長する別の成分の結晶成長速度の測定、およびその結晶化温度依存性の実験データを取得する。そのデータを、ポリマーブレンドにおいて定式化されている球晶成長速度の温度依存性を基に解析する。異種球晶内での球晶成長に対して影響するパラメータとして分子移動の活性化エネルギーが挙げられる。非晶空間が十分広ければこのパラメータはほとんど影響を受けないが、空間が十分狭くなると影響が生じるはずである。この空間の広さはラメラ間、フィブリル間などの未結晶高分子の排除先に関係している。これにより球晶内のどこで結晶化が起こっているかについての議論を行う。(2)相互侵入球晶の形成において、侵入成長する成分の結晶化は既に存在する結晶の影響を受ける。その例として、球晶内を成長するラメラの成長方向は、既に存在するラメラの方向と同じであることが偏光顕微鏡による複屈折の解析から示されている。更に、図 2 のように侵入される球晶がバンド球晶である場合には侵入する側の結晶ラメラもその影響を受け、消光リングがより明確になる。この様なテンプレート効果に関する解析を

行う。また、これを利用した結晶構造の制御方法を検討する。

(3)ポリマーブレンド系での結晶化では未結晶化成分はラメラ間またはフィブリル間に排除される。このとき、排除先をどちらかに制御することは基本的に不可能であった。しかし、ブレンドではなく同じ物質でブロック共重合体を作成することで、未結晶化成分を必ずラメラ間にとどめておくことが可能となる。そのため結晶性/結晶性ブロック共重合体を作製しブレンド系と同様の解析を行い、それらの違いを議論することで、球晶内の構造と非晶空間に関する理解がより深まると考えられる。ブロック共重合体においては空間による拘束のみではなく、化学結合による拘束も考慮する必要があるため、光分解性のブロック間結合が可能かどうかについても検討する。これが実現できれば、ラメラ間のみ非晶成分が排除されたブレンド系を作成することができ、そこでの相互侵入球晶形成ダイナミクスの解析も可能となる。

3. 研究の方法

(1)試料にはPEO(融点 $T_m = 62^\circ\text{C}$)、および脂肪族ポリエステルであるPBSU($T_m = 114^\circ\text{C}$)とpoly(ethylene succinate)(PES, $T_m = 108^\circ\text{C}$)を用いた。共通溶媒であるクロロホルムを用いて溶媒キャスト法によりブレンドを作製した。

(2)PESとPEOのブロック共重合体(PES-*b*-PEO)は以下の方法で得た。PESとPEOをクロロホルムに溶解し混合後、溶媒を蒸発させた。それを窒素雰囲気下 110°C で融解し、触媒としてtitanium(IV)tetrabutoxideを加えた。PESとPEOの末端基(カルボキシル基と水酸基)を窒素雰囲気下 130°C で3h反応させた後、真空にして更に3h反応させた。生成物をクロロホルムに溶解し、ヘキサンで再沈殿後、ろ過した。未反応の高分子とは高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いて分別した。

(3)ブロック間結合にアントラセン二量体を持つブロック共重合体の作製では、まず2-アントラセンカルボン酸を酸クロロ化し、両末端が水酸基であるPEOと反応させ、PEOの末端にアントラセンを結合させた(PEO-An)。次にTHF中でPEO-Anと2-ヒドロキシメチルアントラセンに波長350nmの光を照射し、PEO末端をアントラセン二量体とした。最後に両末端をカルボキシル基化した後、更に酸クロロ化したPESと結合させて、ブロック間結合がアントラセン二量体で形成されたブロック共重合体(PEO-An₂-PES)を作製した。作製したサンプルはHPLCを用いて分取し、¹H NMRにより組成を確認した。アントラセンの単量化には、PESが結晶化しPEOが融解している温

度で紫外光(波長254nm)を照射した。

(4)結晶化過程の解析は偏光顕微鏡(POM)を用いた。試料を光学ガラスに挟み試料のフィルムを作製した。試料を融解後急冷しPESを等温結晶化させた後、更に急冷することでPEO球晶をPES球晶中で等温結晶化させた。またラメラ構造の評価には原子間量顕微鏡(AFM)と小角X線散乱(SAXS)を用いた。

4. 研究成果

(1)PBSU/PEOブレンドにおいて、図2のようにPBSU球晶中でPEOが結晶化するとき、PEO球晶は時間に対して線形成長を示すため、PEOの球晶成長速度 G を求めることが可能である。ここでは G の解析を行うためポリマーブレンドにおける球晶成長速度の式

$$G = v_2 G_0 \exp \left[-\frac{U}{R(T-T_\infty)} - \frac{K_1 T_m^\circ}{f T_c \Delta T} + \frac{K_2 T_m^\circ \ln v_2}{\Delta T} \right] \quad (1)$$

を用いた。ここで α を

$$\alpha = \ln G - \ln v_2 + \frac{U}{R(T-T_\infty)} - \frac{K_2 T_m^\circ \ln v_2}{\Delta T} \quad (2)$$

と定義したとき、 α の $T_m^\circ/(f T_c \Delta T)$ に対するプロットは結晶化する成分の体積分率 v_2 によらない直線になる(図3)。ここでは分子移動の活性化エネルギー U の値をメルト中の値と同一であると仮定しているため、図3の結果はPBSU球晶内におけるPEOの分子運動がメルト中とほぼ変わらないということを示している。そのためこの結果から、PEOは分子運動が制限されやすいPBSU結晶ラメラ間ではなく、より広い空間であるために分子運動が制限されにくいPBSU球晶のフィブリル間で結晶化することが明らかになった。(2)PES単体、PEO単体、PES/PEOブレンド、PES-*b*-PEOの小角X線散乱(SAXS)測定を行った。PES単体とPEO単体では、それぞれ9nmと23nmの長周期を示した。

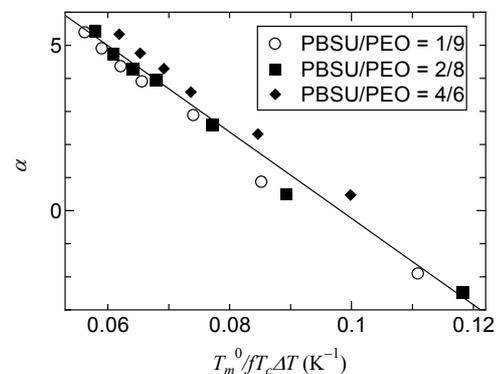


図3: α の $T_m^\circ/fT_c\Delta T$ に対するプロット

PES/PEO ブレンドでは、両成分の単体と同じ長周期に起因する2つの散乱ピークを示した。それに対して PES-*b*-PEO は室温で 30 nm、70°Cで 40 nm の長周期を示した(図 4)。これらの結果から、以下のような構造形成過程が考えられる。PES-*b*-PEO では PES 分子と PEO 分子は化学結合している。そのため高融点成分である PES が結晶化すると、低融点成分である PEO は PES 結晶格子から排除され、必ず PES ラメラスタック内のラメラ間に存在する(図 5(a))。それに対してブレンド系では両成分は結合していないため、高融点成分である PES が結晶化すると PEO はラメラ間だけではなく PES のラメラスタック(フィブリル)間にも排除される(図 5(b))。更にブレンド系で PEO が結晶化するとき、PEO は PES のフィブリル間で単体と同様のラメラスタック構造を形成する。ここで得られた結果は、研究成果(1)の結論を支持するものである。

研究目的(1)は、相互侵入球晶の形成条件・

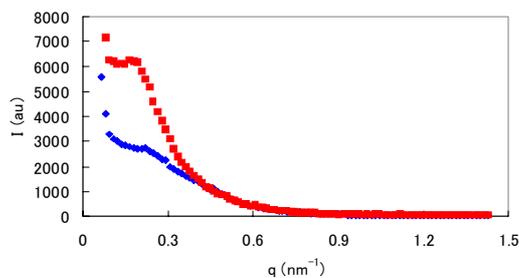


図 4: PES-*b*-PEO の 70°C(赤)と室温(青)における SAXS プロファイル。

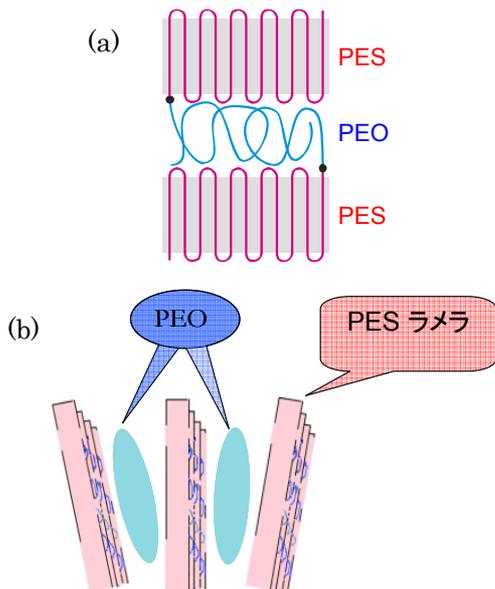


図 5: (a) PES-*b*-PEO のラメラ構造。(b) PES/PEO ブレンドのラメラ構造とフィブリル構造。

ダイナミクスについて、既に存在している球晶内部の非晶空間サイズとの相関を明らかにするということがであった。研究成果(1)および(2)により、この目的は達成できたと考えられる。

(3) PBSU/PEO ブレンド系において、PBSU 球晶内で PEO が球晶成長するとき、既に存在している PBSU 結晶が PEO の結晶化に対して与える影響を明らかにした。図 6 に、PBSU の球晶境界(斜め左上から右下に伸びる黒い線)を通過しようとする PEO 球晶(明るい部分)を示す。このときの PEO 球晶の成長距離を時間の関数としてプロットしたものを図 7 に示す。図中の黒四角と白四角は、それぞれ境界通過前と通過後を表す。図 7 の結果は、PBSU の球晶境界において PEO の成長が約 10 s 止まったことを示している。また図 6 では PEO の成長方向と二つの PBSU 球晶の動径方向はほぼ同じ方向を向いている。PEO 球晶が PBSU 球晶の境界を通過するとき、PEO ラメラ(またはフィブリル)は、PBSU ラメラ(またはフィブリル)間を成長する。PBSU の球晶境界では PBSU ラメラが不連続であるため、PEO が成長可能な非晶領域も不連続である。従って、PEO ラメラは PBSU 球晶の動径方向に成長して境界に到達すると、成長方向を一時的に接線方向に変化させ、その後再び動径方向に向きを変える必要がある。この変化は PEO ラメラが分岐しながら成長するためである。球晶境界での PEO 成長速度の低下は、このような微視的な成長方向変化によって起こる。

図 8 は PBSU/PEO = 5/95 ブレンドにおける AFM 像である(タッピングモード、振幅像)。この図は、PBSU が先に結晶化して消光リングを持つバンド球晶を形成し、その後 PEO が PBSU 球晶内で成長する過程を示している。像の上側でコントラストのはっきりしている部分が PEO の結晶化した部分、その下側は PBSU のみが結晶化した部分で、薄い消光リングが確認できる。PEO が結晶化した部分では消光リング構造が明瞭になり、そこでの PEO のラメラ成長方向は PBSU ラメラと同じである。これらの結果から、PBSU が 5 wt% しか含まれていなくても、PEO のラメラ形態と成長方向に対して影響し、PBSU 結晶はテンプレートとしての効果を示すことが明らかになった。

研究目的(2)は、相互侵入球晶の形成過程で、侵入成長する成分の結晶に対して既に存在する結晶の影響を明らかにすることであった。球晶成長速度及び AFM 像の解析により、この目的も達成できたと考えられる。

(4) ブロック共重合体とブレンドとの球晶成長速度の違いから、球晶内非晶空間が分子運動性に与える影響を明らかにした。

研究の方法(3)に基づいて、ブロック間結合

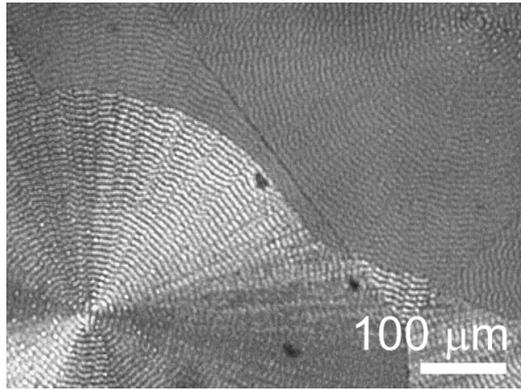


図 6: PBSU/PEO ブレンドにおいて PBSU の球晶境界を通過して成長する PEO 球晶

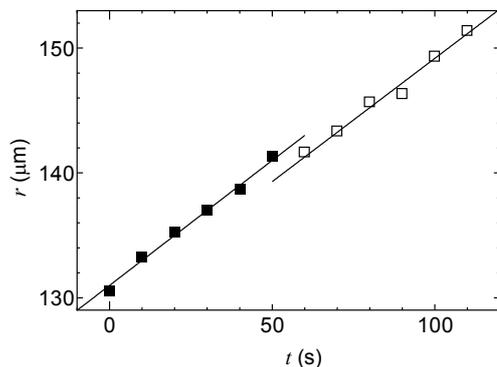


図 7: PEO 球晶が PBSU の球晶境界を通過するときの成長距離の時間依存性

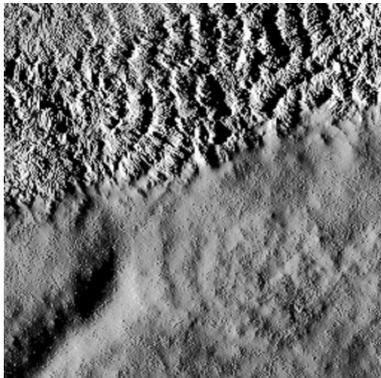


図 8: PBSU/PEO 系の AFM 像

を光切断可能なブロック共重合体 PES-An₂-PEO を作成した。これを用いて PEO が PES 球晶中で成長するときの速度を測定したところ、ブロック共重合体の方が同組成のブレンドよりも成長速度が遅かった(図 9)。ブロック共重合体では PES と PEO が化学結合されているため、ブレンド系で形成されるフィブリル構造が形成されない(図 5)。そのため図 9 の結果は、PEO がより狭いラメラ間でのみ結晶化すること、および分子鎖末端が固い結晶と結合していることにより PEO の分子運動性が抑制され、分子鎖のコンフォメーション変化の速度が遅くなるからであると考えられる。

図 10 にブロック間結合切断前後における、PES 球晶内での PEO 球晶の成長速度を示す。切断後は結晶化速度が速くなった。ブロック間結合が切断されると、分子末端の結合に起因する分子運動性の抑制がなくなると考えられるが、本研究ではそれを実験的に実証することができた。

切断前後で組成は変化せず、分子鎖末端の結合による分子運動の抑制がなくなるだけである。そのため、式(1)で分子輸送の活性化エネルギー U の値のみが変化すると仮定することができる。図 10 の結果から、切断前後で U の値は約 $100 \sim 170 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 減少するという結果を得た。これにより、ブロック間結合が分子輸送の活性化エネルギーに与える影響を定量的に明らかにすることができた。

研究目的(3)の目的は、結晶性/結晶性ブロック共重合体を作成し、結晶化過程の解析を行うことで、球晶の内部構造やブロック間結合が結晶化過程や分子運動性に与える影響を明らかにすることであった。この目的も達成できたと考えられる。

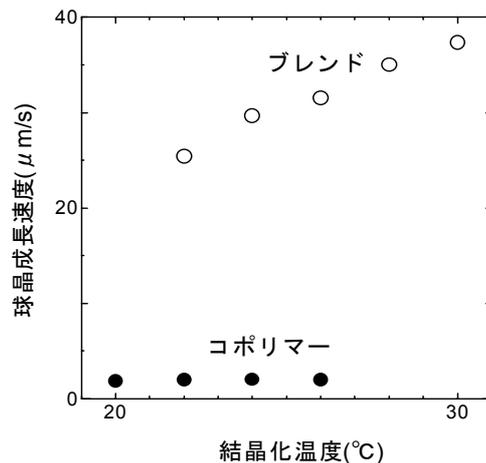


図 9: PEO 球晶が PES 球晶中で結晶化するときの球晶成長速度

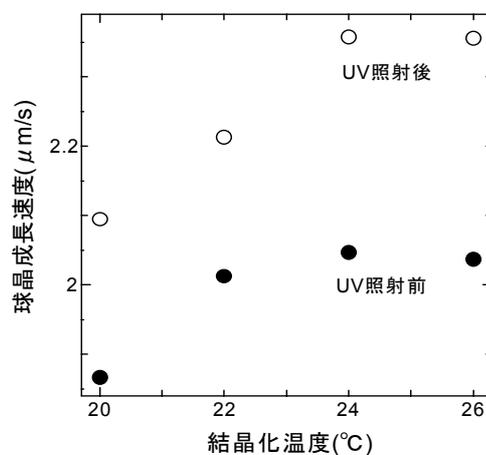


図 10: ブロック間結合切断(UV 照射)前後における PES 球晶中で結晶化する PEO の球晶成長速度

(5) 得られた研究成果の意義は以下のようになる。これまで高分子結晶の研究では結晶部のみを対象にすることがほとんどであったが、本研究では非晶部における他の成分の結晶化を取り扱った。今回の研究は基礎的なものであるが、得られた結果は新たな応用に繋がる可能性がある。今回報告した成果を得る過程において、球晶内の連続した非晶部分を利用することで、材料設計に関する新たな指針を提唱可能であるとの着想を得た。その具体的な取り組みは、今後速やかに着手する予定である。

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5件)

- ① T. Ikehara, H. Kimura, T. Kataoka, Miscibility Enhancement and Formation of Interpenetrating Spherulites in Ternary Blends of Crystalline Polymers, *J. Polym. Sci., B Polym. Phys.*, 査読有, Vol. 48, No. 6, 2010, pp. 706–711.
- ② 池原 飛之、片岡 利介、ポリマーブレンド系における同種球晶成長面の侵入現象、高分子論文集、査読有、Vol. 66、No. 10、2009、pp. 450–453.
- ③ T. Ikehara, H. Kurihara, Z. Qiu, T. Nishi, Effect of poly(butylene succinate) crystals on spherulitic growth of poly(ethylene oxide) in binary blends of the two substances, *J. Polym. Sci., B Polym. Phys.*, 査読有, Vol. 47, No. 5, 2008, pp. 539–547.
- ④ T. Ikehara, H. Jinnai, T. Kaneko, H. Nishioka, T. Nishi, Local lamellar structures in banded spherulites analyzed by three-dimensional electron tomography, *J. Polym. Sci., B Polym. Phys.*, 査読有, Vol. 45, No. 9, 2007, pp. 1122–1125.
- ⑤ T. Ikehara, H. Kurihara, Z. Qiu, T. Nishi, Study of Spherulitic Structures by Analyzing the Spherulitic Growth Rate of the Other Component in Binary Crystalline Polymer Blends, *Macromolecules*, 査読有, Vol. 40, No. 24, 2007, pp. 8726–8730.

[学会発表] (計9件)

- ① 池原飛之、片岡利介、既に存在する球晶構造が相互侵入球晶形成過程に与える影響、第58回高分子討論会、2009年9月16日、熊本。
- ② 青柳頼明、工藤宏人、片岡利介、西久保

忠臣、池原飛之、光によりブロック間結合を切断可能とするブロックコポリマーの合成と球晶成長速度、第58回高分子討論会、2009年9月18日、熊本。

- ③ 青柳頼明、工藤宏人、片岡利介、西久保忠臣、池原飛之、光によりブロック間が着脱可能なコポリマーの合成と解析、第58回高分子学会年次大会、2009年5月12日、学会中止のため予稿集記載の範囲において発表。
- ④ 池原飛之、片岡利介、poly(ethylene oxide)の結晶化にpoly(butylene succinate)の球晶が与える影響、第58回高分子学会年次大会、2009年5月12日、学会中止のため予稿集記載の範囲において発表。
- ⑤ 青柳頼明、工藤宏人、片岡利介、西久保忠臣、池原飛之、アントラセン二量体をブロック間結合に用いたブロックコポリマーの合成と結晶化挙動、第57回高分子討論会、2008年9月24日、大阪。
- ⑥ 池原飛之、片岡利介、結晶性/結晶性ブロック共重合体の相溶状態からの結晶化と相互侵入球晶、第57回高分子討論会、2008年9月25日、大阪。
- ⑦ 池原飛之、片岡利介、結晶性/結晶性非相溶および相溶ブレンドにおける相分離構造と球晶成長、第57回高分子学会年次大会、2008年5月28日、横浜。
- ⑧ 池原飛之、結晶性/結晶性ブレンドにおける相溶性と球晶成長、第56回高分子討論会、2007年9月19日、名古屋。
- ⑨ 池原飛之、栗原英夫、球晶内における他成分の球晶成長の解析、第56回高分子学会年次大会、2007年5月29日、京都。

[図書] (計1件)

- ① Z. Qiu, T. Ikehara, T. Nishi, Smithers Rapra, *Thermal Analysis of Rubbers and Rubbery Materials, Miscibility, Morphology and Crystallization Behaviour of Rubber Based Polymer Blends*, 2010, pp. 253–275.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

池原 飛之 (IKEHARA TAKAYUKI)
神奈川大学・工学部・教授
研究者番号：90242015

(2) 研究分担者

片岡 利介 (KATAOKA TOSHIYUKI)
神奈川大学・工学部・特別助手
研究者番号：20514425

(3) 連携研究者

なし