

自己評価報告書

平成 23 年 5 月 2 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2008～2011

課題番号：20245045

研究課題名（和文） 非平衡中間体を經由する高分子結晶化と高次構造制御

研究課題名（英文） Polymer Crystallization and Control of Higher Order Structure through Non-equilibrium Intermediate State

研究代表者

金谷 利治 (KANAYA TOSHIJI)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：20152788

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：非平衡中間体、高分子結晶化、高分子高次構造制御

1. 研究計画の概要

高分子材料は金属材料、セラミック材料とならび3大材料の一つであり、我々の身の回りにはなくてはならない材料である。高分子は大きく結晶性高分子と非晶性高分子に分類でき、ともに材料としての特性があり重要である。特に、結晶性高分子の場合はそのナノメートルからマイクロメートルスケールの高次構造が物性に大きく影響を及ぼすことが知られており、その制御は該当分野の大きな課題である。我々は結晶性高分子のみならず非晶性高分子の構造形成について、非常に広い空間スケールでその構造形成について調べ、高分子結晶化過程において、結晶化誘導期におけるスピノーダル分解型構造形成に代表される「非平衡中間相」を經由する新たな結晶化機構が存在することを見いだした。本申請では、種々の非平衡中間相を經由する結晶化機構を系統的に明らかにし、高分子結晶化における新たなパラダイムを示す。同時にこのような結晶化ルートを用いて、結晶化以前の非晶構造を「非平衡中間相」により制御し、新たな高分子結晶高次構造制御方法を開拓することを目的とする。

2. 研究の進捗状況

本研究においては、4つの異なる中間相に着目して、研究を進めている。各テーマにより多少バラツキはあるが、全体としては順調に進展している。以下、各テーマにおける進捗状況を示す。

(1) スピノーダル機構と非平衡中間相。本テーマにおいては、以前に我々が発見した配向相と非配向相の間で起こるスピノーダル分解支援結晶化機構のさらなる進展めざした。現状では、相互作用の強いポリアミドで、

スピノーダル分解支援結晶化に近い非常に強いメモリー効果を見いだした。(2) 結晶化が起こらない非晶高分子で構造形成。本テーマでは、高分子が結晶になるか、ガラス状態になるかはどのような構造形成引き金になっているのかを明らかにするため、非晶構造のガラス転移温度近傍での構造形成を非常に精密な二体分布関数測定より行なっている。薄膜状態でのガラス転移の本質の解明も含め、今後結晶化が非常に遅い高分子系へも発展させていく予定である。(3) 流動誘起「非平衡中間体」からシシケバ構造への成長過程解明。本研究では、流動誘起「非平衡中間体」を実際に観測することに初めて成功し、さらに融点以上でも存在できるその非平衡中間体の構造を世界に先駆けて明らかにした。(4) アイソタクチックポリプロピレン(iPP)のメゾ相からの結晶化。iPPを急速に0°C以下にクエンチすると、結晶と非晶の中間的な相（「非平衡中間相」：慣例的にメゾ相と呼ばれている）が出現する。iPPメゾ相は、他の「非平衡中間体」に比べ、安定であり中間相の物性と構造の相関を調べる試料としては最適である。我々は、メゾ相の作成の条件とメゾ相からの結晶化の条件を詳細に調べ、あらたな物性を持つ結晶構造とその高次構造を明らかにしつつある。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

「2. 研究の進捗状況」にも記載したが、各テーマにより進捗状況は異なる。例えば、(3) 流動誘起「非平衡中間体」からシシケバ構造への成長過程解明においては、その前駆体の詳細構造も明らかにし、新たな方向性を見いだしているが、(1) スピノー

ダル機構と非平衡中間相の研究においては、メモリー効果との関連性を見いだしたが、まだその本質的な解明にまでは至っていません。よって、現時点では、全体の達成度として、上記自己評価とした。

4. 今後の研究の推進方策

全体としては順調に進んでいるが、平成23年3月11日の東日本大震災で東海村の原子力研究開発機構の3号炉(JRR-3)と大強度陽子加速器(J-PARC)が被災し、予定していた中性子散乱実験ができなくなった。この対策として、被災していない西播磨の放射光施設 SPring-8 での実験を行う予定をしている。

5. 代表的な研究成果

(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 32 件)

- 1) Distributions of glass-transition temperature and thermal expansivity in multilayered polystyrene thin films studied by neutron reflectivity Inoue R, Kawashia K, Matsui K, Kanaya T, Nishida K, Matsuba G, Hino M PHYSICAL REVIEW **E83**, [21801-1]-[21801-7] (2011) (査読あり)
- 2) Crystallization of isotactic polypropylene from mesomorphic phase: a constant heating rate study Asakawa H, Nishida K, Matsuba G, Kanaya T, Ogawa H Journal of Physics: Conf. Ser. **272**, [012024-1]-[012024-4] (2011) (査読あり)
- 3) Effect of Polylactide Stereocomplex on the Crystallization Behavior of Poly(L-lactic acid) Rahman N, Kawai T, Matsuba G, Nishida K, Kanaya T, Watanabe H, Okamoto H, Kato M, Uski A, Matsuda M, Nakajima K, Honmma N, Macromolecules, **42**, 4739-4745 (2009) (査読あり)
- 4) Precursor of shish-kebab in isotactic polystyrene under shear flow Hayashi Y, Matsuba G, Zhao Y, Nishida K, Kanaya T, Polymer, **50**, 2095-2103 (2009) (査読あり)
- 5) Mesomorphic Phase of Poly(butylene-2, 6-naphthalate) Konishi T, Nishida K, Matsuba G, Kanaya T Macromolecules, **41**, 3157-3161 (2008) (査読あり)

[学会発表] (計 62 件)

- 1) Kanaya T, Glassy Dynamics and Heterogeneity of Polymer Thin Films, The 4th International Symposium on Polymers Materials, 2010/10/29, Wahington DC, USA
- 2) Kanaya T, Glass transition and crystallization via non-equilibrium intermediate states of polymers, 11th

L_HNWTZSEMINAR ON CALORIMETRY Interplay between Nucleation, Crystallization, and the Glass Transition, 2010/6/8, Rostock, Germany

3) Kanaya T, Distribution of Glass Transition Temperature Tg in Polymer Thin Films by Neutron Reflectivity, 4th International Workshop on Dynamics In Confinement, 2010/3/4, Grenoble, France

4) Kanaya T, Static and Dynamic Fluctuations in Polymer Systems, Workshop on Neutron Spin Echo Spectroscopy, 2009/11/5, Oak Ridge, USA

5) Kanaya T, Polymer Crystallization under Flow - effect of molecular weight -, 2009 International Discussion Meeting on Polymer Crystallization, 2009/8/17, Shanghai, China

[図書] (計 2 件)

- 1) Neutrons in Soft Matter, Ed. Imai T, Kanaya T, Furusaka M, Torikai J Jon Wiely & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2011)
- 2) 高分子物の結晶化素過程と自己組織化, 金谷利治, 自己組織化ハンドブック, 529-532 (2009)