

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 30 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 via non-equilibrium intermediate state and control of higher order structure

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

研究成果の概要（和文）：

種々の高分子系について、その結晶化過程に生成する非平衡中間体の構造、生成過程、さらにはそれら中間体からの結晶化について、小角・広角 X 線散乱、小角・広角中性子散乱、光散乱等を用いて調べた。その結果、相互作用の強いポリアミドでの結晶化誘導期の構造形成にはメルトメモリー効果が大きく関与することを明らかにした。流動結晶化においてはシシケバブ前駆体が結晶を含むことをマイクロビーム X 線により始めて明らかにするとともに、シシケバブ生成に対する分子量効果を詳細に調べ、シシケバブ生成機構の詳細を示した。さらに、アイソタクチックポリプロピレンのメゾ相からの結晶化について、昇温速度を広い範囲で変化させることにより、巨大単結晶形成法を示した。これらは、非平衡中間体を經由する結晶化機構についての新たな知見をもたらしと同時に新たな高分子構造制御への道を開くものである。

研究成果の概要（英文）：

We have studied structure and structure formation mechanism of non-equilibrium intermediate states of polymers during the crystallization process using small- and wide-angle X-ray scattering, small- and wide-angle neutron scattering and light scattering. It was found in the study on polyamide that the structure formation during the incubation period before crystallization was closely related to the melt memory effects. We also investigated structure of intermediate state (or precursor) of shish-kebab during the shear-induced crystallization using micro-beam small- and wide-angle X-ray scattering to find there exist crystallites. In addition we revealed that the role of molecular weight in the shish-kebab formation using small-angle X-ray and neutron scattering. In the study of mesomorphic phase of isotactic polypropylene we found the best heating rate to obtain a giant single crystals. These findings surely provide many new insights on the crystallization mechanism via the non-equilibrium intermediate states and show new ways how to control the higher order structure of polymers.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	17,000,000	5,100,000	22,100,000
2009 年度	8,800,000	2,640,000	11,440,000
2010 年度	8,800,000	2,640,000	11,440,000
2011 年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
年度			
総計	38,300,000	11,490,000	49,790,000

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：非平衡中間体、高分子結晶化、高分子高次構造制御

1. 研究開始当初の背景

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。しかし、産業界をもふくむ、多大な努力にも関わらず、革新的な構造制御が見つからないまま、従来型の些細な改良に甘んじてきた。

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てきた。その結果、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」を経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経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創成し、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の必要性を痛感していた。以下、本研究の切っ掛けとなった、発見を簡単に記載する。

(1) スピノーダル分解型結晶化機構の発見。従来高分子の結晶化過程は「核形成・成長」機構によりすべて説明されてきた。すなわち、融体中にたまたま分子（モノマー）が配列した結晶核が生成し、それが臨界サイズを超えると結晶成長を行うというモデルである。しかし、ポリエチレンテレフタレート（PET）のガラス状態からの結晶化誘導期において、スピノーダル分解型相分離機構とよく一致した共連続構造の形成過程を見いだした。詳細な実験により、結晶化誘導期においてアイソトロピックからネマティックへの液晶転移のような現象が起こっていることを確かめ、スピノーダル分解を経由する新たな高分子結晶化機構を確認した。この研究は、高分子結晶化研究分野に大きな衝撃を与え、賛否両論を含め大きな議論がなされ、海外でも多くの研究が行われた。

(2) その後、我々のグループは流動場における高分子結晶化機構の解明に取り組んだ。流動場で高分子を結晶化させると所謂「シシケバブ」と呼ばれる特異なモルフォロジーが

観測される。伸張鎖からなるシシと折畳み鎖結晶ラメラからなるケバブからなると考えられている。この構造は、高弾性率・高強度繊維の分子構造的起源であると考えられているので、多くの研究が行われてきたが、その生成機構は解明されていない。我々は、種々の測定手段を用い、オングストロームから数十マイクロメートルの広い空間スケールでシシケバブ構造の生成過程を調べた。その結果、流動に誘起された高分子量成分の絡み合いによるミクロンスケールのシシ前駆体（「非平衡中間相」）が生成し、その後シシ前駆体を作る鑄型に沿って、伸張鎖結晶であるシシが生成し、それを核として折畳み鎖結晶ラメラであるケバブがエピタキシー的に成長することが明らかとなった。外場（この場合には流動場）に誘起された非平衡中間相（外部誘起中間相）の発見であった。

その他、アイソタクチックポリプロピレンやポリブチルなフタレート（PBT）のメゾ相経由結晶化の研究を進めた結果、比較的安定に存在する非平衡中間相（安定型メゾ相）の存在も明らかになってきた。

2. 研究の目的

(1) 「非平衡中間相」経由結晶化機構の新たなパラダイムの確立：現時点では、まだまだ個々の高分子や結晶化条件による特異性が見られ、「学問領域」にはなっていない。すでに明らかにした3つの「非平衡中間体」の詳細スタディーを行い、それぞれの結晶化の問題を解決し、それらをまとめあげることにより、「非平衡中間相経由の結晶化機構」の新たなパラダイムの確立を目的の1つとした。

(2) 非平衡中間相を利用した高次構造制御ルートの確立：非平衡中間相「経由した結晶化機構を構造制御の観点から考えてみた場合、アモルファス状態に高次構造（中間相）を生成させ、それを鑄型として結晶化を進める一種の「鑄型高分子結晶化」である。言い換えれば、アモルファス状態制御による結晶高次構造制御である。その有用性を示す先駆的一例を挙げる。スピノーダル型結晶化機構の場合には、結晶化以前に高分子鎖の配向相と非配向相の共連続構造を作り、相分離するが、従来の「核形成・成長」型のランダムな結晶核発生の作る構造に比べ、ミクロンスケールでの極めて均一な構造を形成する。そのため、材料として考えると応力集中が起こりにくく、タフな材料となると考えられる。実際、ポリウレタンの力学物性向上を目指し、

スピノーダル分解型の結晶化による構造制御を行ったところ、構造均一化に伴う力学物性の向上を達成し、特許出願した。このような例を幾つか見つけ、新たな高分子高次構造の制御方法を見いだすことを目的とした。

3. 研究の方法

本申請研究では、「非平衡中間相」を経由する結晶化機構について、(1) 種々の高分子についてさらに詳細を検討し、その普遍性と特異性をまとめ、新たなパラダイムの確立と学問領域の創出を目指す。それと同時に、(2) これらの結晶化機構で生成した試料の物性（主に力学物性と熱物性）を通常の「核形成・成長機構」の試料と比較検討し、構造と物性の相関を明らかにし、新たな高次構造制御ルートとして「非平衡中間相」経由結晶化機構を定着させる。さらに、(3) 新たな「非平衡中間相」の探索を行う。

構造測定の観点からは、(1) 広い空間スケール測定での階層構造の検出、(2) 中間体であるため、微小なシグナル観察のための精度の高い測定、(3) 機構解明のための特定高分子部位の観察（重水素ラベル中性子散乱）(4) 速い現象であるため高速温度制御などの測定・解析技術が不可欠となる。そのため、我々は放射光 X 線散乱（SPring-8 および、高エネ研フォトンファクトリーの利用）中性子散乱（東海村原子力研究機構 3 号炉、H20 年以降の大型陽子加速器中性子散乱施設（J-PARC/MLF、以降 J-PARC と略記）利用、英国 ISIS、米国 NIST, ORNL 等の中性子施設の利用）など「量子ビーム」の活用をすすめる。同時に、自身の研究室で開発を進めた「共焦点レーザー光散乱装置」や「高速温度ジャンプ」装置を用いる。

4. 研究成果

本研究では、上に述べた研究方針に従い、大きく 4 つの研究テーマを行なった。それぞれについて、得られた成果を述べる。

(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。特に相互作用の強いポリアミドの結晶化誘導期における構造形成を静置場と流動場において行ない、近い非常に強いメルトメモリー効果との関係を見いだした。具体的には、まずポリアミド-6 を一定の条件で結晶化させ、その後種々の条件で結晶を融解させ（アニールし）、その後の結晶化過程を偏光解消散乱、小角 X 線散乱、広角 X 線散乱、光学顕微鏡観察で追跡した。ここでの大きな発見は、ポリアミド-6 では、平衡融点以上の温度でアニールしても、完全なメルト状態にはならずアニール時間が短いほど、結晶化の速度

が速く、大きなメルトメモリー効果が残ることが明らかになった。メルトメモリー効果の構造に対する影響を調べたところ、結晶構造やラメラ晶のスタッキングには影響は見られなかったが、光散乱で調べた長さスケール（すなわち、 μm スケール）では、僅かながら変化が観察され（図 1 参照）、メルトメモリー効果が最終的な試料の透明度に影響を与えることが分かった。

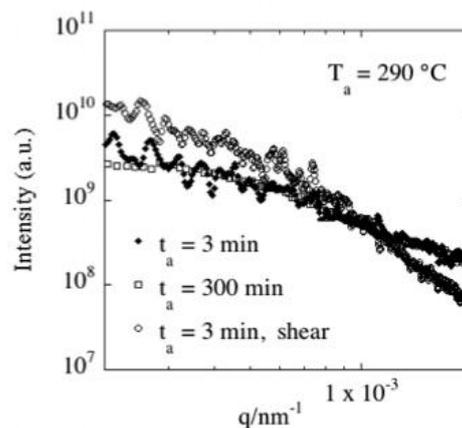


図 1. ポリアミド-6 の種々のアニール条件の相違による光散乱パターンの変化。

(2) 融点近傍における結晶化誘導期の構造形成：本研究では以前に我々が行ったスピノーダル分解支援型結晶化機構の適応限界を調べると同時に、結晶化とガラス化のパスウェイをどの様な構造（もしくは構造形成）が支配しているかを明らかにすることを目的とした。結晶化速度の遅いアイソタクチックポリメチルメタクリレート (iPMMA) の構造形成を非常に精密な二体分布関数測定により調べた。この結果、iPMMA では全くスピノーダル分解支援型の結晶化機構の兆候はかんそくされず、サブナノメートルからマイクロメートルのスケールに至る広い空間スケールで「核形成・成長型」の結晶化機構が確認された。すなわち、スピノーダル分解支援型の結晶化機構は十分に過冷却度の大きな低温領域に特徴的な現象であると結論された。結晶化とガラス化のパスウェイについては、未完成であり現在本科研費とは別途進められている。

(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、2 つの大きな成果があった。1 つは流動誘起「非平衡中間体」を実際に観測することに初めて成功したことである。すなわち、融点以上でも存在できる非平衡中間体（ここでは、シシケバ前駆体と呼ぶ）の構造を SPring-8 にあるマイクロビームを用いて調べたところ、ビームが前駆体にあたると非常に弱い明確な結晶由来のブラッグピークが観測され

た(図2参照)。それを解析することにより、c-軸が流動方向に並んでいること、結晶が前駆体中にほぼ均一に分布していること、結晶

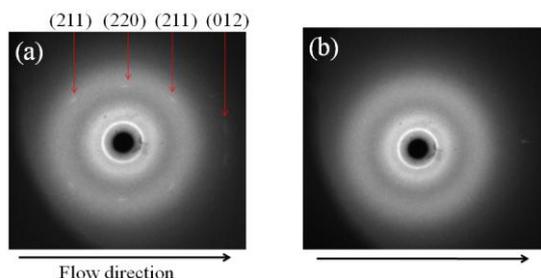


図2. マイクロビーム X 線角散乱で測定したシシケバブ前駆体からの回折像。(a) ビームが前駆体にあたった時、(b) ビームが前駆体にあたらなかったとき。

化度が試料中で~0.004%であること等世界に先駆けて明らかにした。さらにマイクロビームを用いた小角 X 線散乱を行なったところ、少数 (~1%以下) の伸張鎖結晶の存在が示唆された。これらの結果より、流動印可によりまず少数のシシ結晶が生成し、それが架橋点的な役割を担うことにより、前駆体が絵形成されることが示唆された。もう1つの進展は、シシケバブ形成に対する分子量効果について、大きな進展があったことである。重水素化ポリエチレン (PE) に分子量の異なる軽水素化 PE をブレンドし延伸過程を小角 X 線散乱と小角中性子散乱で追跡した(図3参照)。その結果、延伸初期では高分子量成分がシシを形成するが、延伸が進むに従い低分子量成分がケバブから引き出され徐々にシシに取込まれていく。この過程においては、低分子量成分がより効果的に取込まれるため、最終的には低分子量成分がより多くシシに存在することになる。

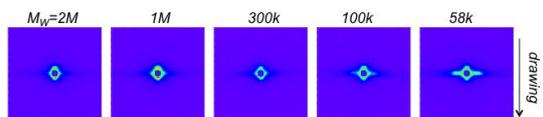


図3. 重水素化ポリエチレン (PE) に種々の分子量の軽水素化 PE をブレンドし延伸した試料の小角中性子散乱パターン。図中の M は分子量を示す。

(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

べた。その結果、メゾ相からの昇温結晶化過程の偏光解消透過光強度測定において、昇温速度を広い範囲で変化させることにより、60~80°C/min の条件で結晶子の成長速度が特異的に増大することを見いだした。また、昇温後の等温過程における結晶の成長に適した条件を精査することにより、長軸で数十ミクロンを有し、平衡融点に非常に近い値を示す iPP の巨大単結晶を得て、メゾ相を経由することによる iPP 巨大単結晶形成法を確立した。

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 38 件)

- 1) Melt Memory Effects on Recrystallization of Polyamide 6 Revealed by Depolarized Light Scattering and Small-Angle X-ray Scattering Kawabata J, Matsuba G, Nishida K, Inoue R, Kanaya T *J. Appl. Polym. Sci.* **122**, 1913-1920 (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 36 件)

- 1) Kanaya T, Precursor of shish-kebab above the melting temperature, International Discussion Meeting on Polymer Crystallization (IDMPC), 2011/8/2, Beijing, China,
- 2) Kanaya T, Glass transition and crystallization via non-equilibrium intermediate states of polymers, 11th L_HNWITZSEMINAR 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3件)

1) Basic Models of Motion in Polymers, Chapter 3, Dynamics of Soft Matter, Neutron Scattering Applications and Techniques, B. Gabrys, T. Kanaya, ed. V. G. Sakai, C. Alba-Simionesco, S. -H. Chen, Springer (2012)

2) Neutrons in Soft Matter, Ed. Imai T, Kanaya T, Furusaka M, Torikai J Jon Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2011)

3) 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)

[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 :

取得年月日 :

国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

<http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~kanaya2/index.html>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

西田 幸次 (Nishida Koji)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号 : 80189290