

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21740311

研究課題名（和文） 結晶性高分子の隠れた液晶的秩序の解明

研究課題名（英文） Study on Hidden Liquid Crystalline Order of Crystalline Polymer

研究代表者

小西 隆士 (KONISHI TAKASHI)

京都大学・大学院人間・環境学研究科・助教

研究者番号：90378878

研究成果の概要（和文）：主にポリブチレンテレフタレートを用いてガラス状態及びメルト状態からの結晶化過程について X 線散乱測定、熱量測定等の実験を行った。その実験結果を説明するために中間状態を経由する結晶化モデルを提案した。また、シンジオタクチックポリプロピレンや液晶性高分子を用いた実験も行い、そのモデルの妥当性を検討した。

研究成果の概要（英文）：We have studied on the crystallization mechanisms of PBT from the melt and from the glass by X-ray scattering, thermal analysis and so on. From the experimental results, we have proposed a crystallization model through the mesomorphic state. We have also studied for syndiotactic polypropylene and liquid crystalline polymers, and have considered the validity of the model.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| 2009 年度 | 2,200,000 | 660,000 | 2,860,000 |
| 2010 年度 | 1,300,000 | 390,000 | 1,690,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,500,000 | 1,050,000 | 4,550,000 |

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・生物物理・化学物理

キーワード：高分子・液晶 高分子結晶化

1. 研究開始当初の背景

(1) 高分子材料は生活の基盤を支えるのに必要不可欠な材料として、産業、工業、医療等様々な場面で用いられている。高分子材料の物性に強い影響を与えているのが、結晶や非晶などが複雑に交じり合った高次構造である。この高次構造を制御するためにその形成過程を明らかにすることは非常に重要であり、これまで様々な条件下での構造形成過程が研究されてきた。

(2) これまでの高分子の結晶化機構は、結晶核の生成に関しては、ある臨界サイズ以上

の結晶核が溶融体から直接生成するという立場をとっていた。ところが最近になって、溶融状態から結晶核が生成する際に何らかの「中間状態」を経由する場合も存在する可能性が指摘された。そこで申請者は結晶化過程における中間状態の存在に着目し、実験を行ってきた。

(3) 申請者はこれまでこのような中間状態を研究するにあたり、アイソタクチックポリプロピレン (iPP) やポリブチレンテレフタレート (PBN) をガラス転移温度付近に急冷した時に現れるスメクチック構造 (Sm 構造)

に着目して実験を行ってきた。

2. 研究の目的

(1) 最近の高分子結晶化研究の結果の中で申請者が特に注目するのが、iPP 及び PBN で熔融状態から T_g 近傍への急冷により得られる準安定な Sm 構造である。以前申請者の行った PBN の Sm 準安定相の実験において、この Sm 準安定相はアイソトロピック状態のガラス転移温度 (T_{giso}) と異なる T_g (T_{gSm}) を持ち、 T_{giso} よりも高い温度を示す ($T_{giso} < T_{gSm}$) ことを明らかにした。このことから、iPP や PBN で見られたような急冷により形成される比較的安定して存在する中間構造は、液晶的な構造のガラス状態であると予想される。このように高分子物質では液晶的秩序により別の T_g を持つ可能性があるため、構造と T_g の関係について明らかにすることを目的とする。

(2) また、これらの研究結果は、結晶の融点以上では液晶相を持たない結晶性高分子でも、結晶相に隠れて液晶的な準安定相をもつ可能性があることを示している。そこで本研究では融点以上に液晶相を持たない結晶性高分子において結晶化等の秩序形成過程での中間構造の役割について明らかにし、新たな結晶化モデルを提案することを目的とする。また、他の結晶性高分子物質、液晶高分子、さらにそれらのコポリマーを用いて、新たな結晶化モデルの妥当性を検証することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) ポリブチレンテレフタレート (PBT) はガラス状態の PBT を室温で延伸することにより Sm 構造が形成されることが知られている。そこで、延伸により Sm 構造が存在する PBT と未延伸の Sm 構造が存在しない PBT について、広角 X 線散乱 (WAXD) 及び示差走査型熱量 (DSC) 測定により、構造とガラス転移温度の関係について着目をして比較を行った。

(2) PBT をメルト状態から氷水で急冷することでガラス状態を得た。そのガラス状態から昇温させると結晶化が進行するので、その昇温過程 (速度 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) の小角 X 線散乱 (SAXS) 測定、WAXD 測定、DSC 測定を行った。

(3) PBT のメルト状態から等温結晶化させた結晶構造の昇温過程 ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) についても SAXS 測定、WAXD 測定、DSC 測定を行った。

(4) シンジオタクチックポリプロピレン (sPP)、液晶高分子のポリブチレンビベンゾエート (BB4)、PBT と BB4 のコポリマー (50:50)

の結晶化過程について SAXS 測定、WAXD 測定、DSC 測定を行った。

4. 研究成果

(1) ガラス状態の PBT を延伸することにより形成される Sm 構造の T_{gSm} はアモルファス相の T_{giso} よりも低温に存在することがわかった。また、これまでの研究で iPP や PBN のように熔融状態から T_g 付近に急冷するだけで Sm 構造が形成されるような物質の T_{gSm} は T_{giso} よりも高い温度を示すことが知られているので、これらの結果を合わせて、Sm 構造が形成されるのに延伸が必要な物質は $T_{gSm} < T_{giso}$ となっており、必要のない物質は $T_{gSm} > T_{giso}$ となっていることがわかった。つまり、 T_g 付近への急冷により形成される Sm 構造の安定性はそれぞれの T_g の関係性によることを明らかにした。

(2) PBT のガラス結晶化によって直径 10nm 程度の粒状結晶モルフォロジーが形成されることを発見した。また、そのサイズの温度依存性から平衡融点を見積もると、通常観測される融点よりも高くなることがわかった (図 1)。この結果を説明するために、中間状態を経由する結晶化モデルを提案した。

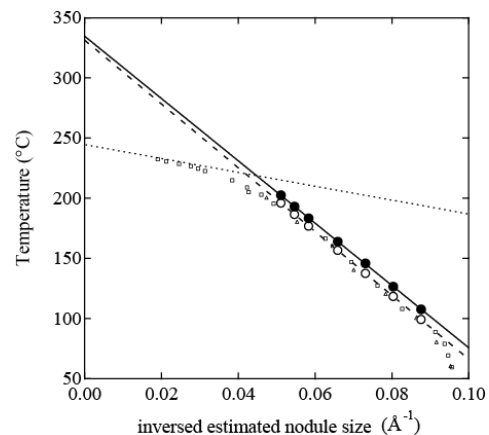


図 1 SAXS から見積もったノジュール構造のサイズの逆数と融解温度の関係。

(3) PBT のメルト結晶化により生成するラメラ構造の融解過程を測定した。DSC では多重融解ピークが観測された。また、ラメラ厚とその融点およびそのラメラ構造形成時の結晶化温度との関係からそれぞれ平衡融点を求めると、値が異なった (図 2)。これらの関係を説明するために、(2) で提案したモデルを修正して、ラメラ成長面で中間構造が現れる結晶化モデルを提案した (図 3)。

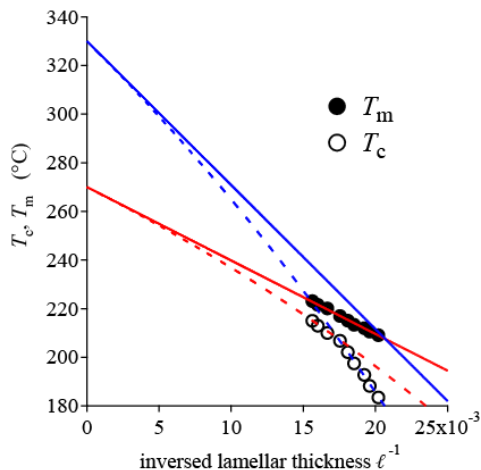


図2 SAXS から計算したラメラ構造の厚さ l の逆数と融解温度(T_m)および結晶化温度(T_c)の関係。図中の赤色と青色の実線及び破線は提案したモデルを用いて実際に計算した結果を示しており、実験結果をよく再現している。

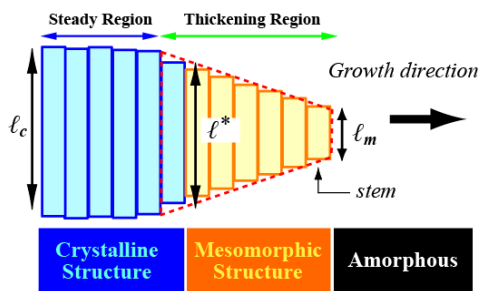


図3 ラメラ構造についての中間状態を経由する結晶化モデル。ラメラ成長先端で中間状態が形成されてそれが伸長し、結晶相に転移している。

(4) sPP を用いた実験では結晶化過程が中間状態を経由している可能性を指摘した。また、BB-4 の実験では融点付近で smectic 相が形成されることが観測された。コポリマーの WAXD 測定では、昇温過程では結晶相の融解過程しか観測できなかったが、メルト状態からの降温過程では融解過程では観測できなかった回折ピークが観測された。これにより、結晶化過程のみに現れる中間相の存在を明らかにすることに成功した。

(1) - (4) の結果よりは結晶性高分子には融点以下で液晶的な準安定相が存在し、結晶化においても重要な役割を担うこと指摘した。

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 4 件)

(1) Makoto Mizuno, Kenji Nakamura, Takashi Konishi, Koji Fukao, "Glass transition and thermal expansivity in silica-polystyrene nanocomposites", Journal of Non-Crystalline Solids, 査読有, 357 巻, 2011 年, p. 594-597

(2) Takashi Konishi, Yoshihisa Miyamoto, "Smectic Structure and Glass Transition in Poly(butylene terephthalate)", Polymer Journal, 査読有, 42 巻, 2010 年, p. 349-353.

(3) Takashi Konishi, Yoshihisa Miyamoto, "Crystallization of Poly(butylene terephthalate) from the Glass", Macromolecules, 査読有, 43 巻, 2010 年, p. 375-383.

(4) 小西隆士, "ガラス状態での異常結晶成長挙動について", 人環フォーラム, 査読無, 25 巻, 2009 年, p. 28-29

〔学会発表〕(計 12 件)

(1) 小西隆士, "ポリブチレンテレフタレート のガラス結晶化過程の構造変化について", 第 58 回高分子学会年次大会, 2009 年 5 月 27 日, 神戸国際会議場 (神戸)

(2) Takashi Konishi, "SAXS study on crystallization from glassy state of poly(butylene terephthalate)", 2009 International Discussion Meeting on Polymer Crystallization, 2009 年 8 月 13 日, Galaxy Hotel (上海・中国)

(3) 小西隆士, "ポリブチレンテレフタレート のガラス結晶化過程の構造変化について II", 第 58 回高分子学会討論会, 2009 年 9 月 17 日, 熊本大学黒髪キャンパス (熊本)

(4) 小西隆士, "ポリブチレンテレフタレート のガラス結晶化過程の解明", -非平衡ソフトマター物理学のフロンティア-ソフトマター物理学第 3 回公開シンポジウム, 2009 年 11 月 20 日, 京都大学桂キャンパス (京都)

(5) 小西隆士, "ポリブチレンテレフタレート のガラス結晶化と中間相を経由する結晶化モデルについて", 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010 年 3 月 23 日, 岡山大学津島キャンパス (岡山)

(6) 小西隆士, "ポリブチレンテレフタレート のメルトからの結晶化過程について", 第 59 回高分子学会年次大会, 2010 年 5 月 28 日, パシフィコ横浜 (横浜)

(7) 小西隆士, "ポリブチレンテレフタレート
の中間状態を経由する結晶化過程の存在",
第 65 回繊維学会年次大会, 2010 年 6 月 16 日,
タワーホール船堀 (東京)

(8) Takashi Konishi, "Relation between
Smectic Structure Formation and Glass
Transition in Stretched Poly(butylene
terephthalate)", 5th Pacific Rim
Conference on Rheology, 2010 年 8 月 2 日, 北
海道大学 (札幌)

(9) Takashi Konishi, "Multiple Melting
Temperatures in Isothermal Crystallized
Poly(butylene terephthalate)", Creation
of Non-Equilibrium Soft Matter
Physics-Structure and Dynamics of
Mesoscopic Systems-, 2010 年 8 月 17 日, 奈
良県新公会堂 (奈良)

(10) 小西隆士, "ポリブチレンテレフタレー
トの結晶の融解挙動とメルト結晶化過程に
ついて", 第 59 回高分子学会討論, 2010 年 9
月 16 日, 北海道大学 (札幌)

(11) 小西隆士, "ポリブチレンテレフタレー
トのメルト結晶化と中間状態を経由する結
晶化モデル", 日本物理学会 2010 年秋季大会,
2010 年 9 月 24 日, 大阪府立大学 (大阪)

(12) 小西隆士, "ポリブチレンテレフタレー
トのメルト結晶化と中間状態を経由する結
晶化モデル II", 日本物理学会第 66 回年次
大会, 2011 年 3 月 25 日, 新潟大学 (新潟)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小西 隆士 (KONISHI TAKASHI)

京都大学・大学院人間・環境学研究科・助
教

研究者番号 : 90378878