

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11日現在

機関番号：15301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750206

研究課題名（和文） ポリエステル類のシシ構造形成におけるエステル交換反応を介した絡み合い解消の役割

研究課題名（英文） Role of disentanglement via transesterification in the formation of shish structure of polyesters

研究代表者

山崎 慎一（YAMAZAKI SHINICHI）

岡山大学・大学院環境学研究科・准教授

研究者番号：40397873

研究成果の概要（和文）：

エステル交換反応を介した絡み合い解消がシシ構造形成に及ぼす影響を解明するために、主鎖上のエステル基密度を変えた試料（ポリ乳酸; PLLA、poly(12-hydroxydodecanoic acid); PHDA および poly(16-hydroxyhexadecanoic acid); PHHA）を用いてその影響を検討した。その結果、PLLA ではエステル交換反応頻度の増加とともに飽和シシ生成密度 v_{sh} が減少した。一方、PHDA のシシ生成速度 I は PHHA のそれに比べて小さいことがわかった。これは、前者は後者に比べエステル交換反応の頻度が高いことに対応している。以上から、エステル交換反応を介した絡み合い解消がポリエステル類のシシケバブ構造形成を大きく抑制することがわかった。

研究成果の概要（英文）：

In order to clarify the effect of disentanglement via transesterification on the formation of shish structure, we studied the mechanism using several polyesters having different spacer length between ester groups such as poly(L-lactic acid); PLLA, poly(12-hydroxydodecanoic acid); PHDA and poly(16-hydroxyhexadecanoic acid); PHHA. We found that the saturated formation density of shish v_{sh} decreased with increasing frequency of transesterification. On the other hand, we also found that the formation rate of shish I of PHDA was smaller than that of PHHA. This indicates that frequency of transesterification of the former is higher than that of the latter. We concluded that disentanglement via transesterification of polyesters significantly suppresses the formation of shish structure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：高分子物理化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：ポリエステル、結晶化、流動、絡み合い、シシ構造、核生成

1. 研究開始当初の背景

申請者を始めとして多くの研究者によって、シシ構造形成メカニズムは、右図に示すように、流動によって高分子鎖の「絡み合い点」をきっかけに「鎖が伸長」され、伸長した鎖が結晶化することであると報告されてきた。しかしながら、脂肪族ポリエステル類ではシシ構造形成の報告が極めて少なく、なぜ脂肪族ポリエステル類ではシシ構造形成が困難であるのか不明のままである。

一方、申請者らはごく最近、脂肪族ポリエステル類を熔融状態に保持すると、絡み合い点のような高歪み領域において、以下の図に示すように、高分子鎖の絡み合いがエステル交換反応を介して優先的に解消されていると考えられる現象を見出した。

流動下で高分子鎖が伸長するためには、絡み合いの存在が有利に働く（ピン留め効果）が、絡み合いは伸びきり鎖結晶であるシシ構造内部に取り込まれることはできないので、シシ構造が成長していく段階では不利に働く（自己毒作用）と考えられる。そこで、ポリエステル類特有のエステル交換反応を介した絡み合い解消を流動誘起シシ構造形成に巧みに組み込み、シシ構造形成に及ぼすエステル交換反応を介した絡み合い解消の影響を明らかにすることによって、シシ構造を高度に含有した超高強度ポリエステル材料の創製への指針になると考えた。

2. 研究の目的

高分子の成形加工（射出成形や紡糸工程など）において最も広く用いられている流動場において結晶化を行うと、繊維状結晶（シシケバブ構造）が生成することは古くから知られている。このシシケバブ構造の中心部（シシ）は、分子鎖が繊維軸方向に伸びきって配

列した伸びきり鎖結晶であり、高強度かつ高融点（高耐熱性）という優れた性質を持っており、超高強度繊維やナノファイバーコンポジットなどへの応用が展開されている。

本研究の目的は、シシ構造の生成には必要不可欠であるが、成長には阻害要因となる高分子鎖の「絡み合い」が、ポリエステル類特有のエステル交換反応を介して解消されるときに、シシ構造形成にどのような影響を及ぼすのか、その分子論的実体解明を行い、繊維材料として重要なポリエステルの高度な流動誘起構造形成法を確立することである。

3. 研究の方法

試料として、主鎖上のエステル基密度が異なる数種の脂肪族ポリエステル類を用いた。このような試料を用いることで、主鎖上で起こるエステル交換反応頻度を系統的に変化させることができ、本研究の目的であるエステル交換反応を介した絡み合い解消頻度を制御することができる。具体的には、カーボンニュートラル性と生分解性で高い注目を集めている主鎖上のエステル基密度の高い poly(L-lactic acid) (PLLA) と、PLLA よりも主鎖上のエステル基密度が小さい poly(12-hydroxydodecanoic acid) (PHDA) や poly(16-hydroxyhexadecanoic acid) (PHHA) を用いた。これらの試料は既に報告のある重合法によって調製した。また、比較参照用試料として、主鎖上にエステル結合を持たない市販の isotactic polypropylene (iPP) を用いた。調製した試料の化学構造を既存の NMR および赤外分光計で確認し、分子量およびその分布を固有粘度測定と GPC によって行った。また、平衡融点の決定は、既存の示差走査型熱量計 (DSC) で行った。

試料にせん断流動を印加して結晶化させ、シシ構造形成過程をその場観察するために、

せん断印加機構を組み込んだホットステージを用いた。シシ構造形成の初期過程をその場観察するために、光学性能に優れた高感度・高解像度顕微鏡画像記録システムを用いた。この直接観察によって、シシ構造形成におけるせん断速度・歪み量・結晶化温度 T_c 依存性やエステル基密度、エステル交換反応時間依存性などを明らかにした。

得られたシシ構造の形態観察を走査型電子顕微鏡で、結晶学的観察を現有のX線広角回折測定によって行った。

4. 研究成果

まず、PLLAとiPPの流動結晶化回数 n に対する飽和シシ生成密度の減少度 $v_{sh,r}$ を調べた。ここでは結晶化回数の増加に伴い熔融状態保持時間が増加するため、逐次的にエステル交換反応頻度が増加することを利用している。また、 $v_{sh,r}$ の定義は、 n 回目の結晶化の飽和シシ生成密度 $v_{sh,n}$ とすると $v_{sh,r} = v_{sh,n} / v_{sh,1}$ とする。流動結晶化回数の増加とともにPLLA、iPPいずれも $v_{sh,r}$ が減少したが、その減少の程度は、前者の方が後者よりも大きいことがわかった。iPPの $v_{sh,r}$ が n に対して減少する理由は次のように考えられる。iPPは融液中の絡み合い解消の方法としてレプテーション運動しかもたない。熔融状態では、絡み合いは生成・消滅の平衡状態にあるので、今回の n に対する $v_{sh,r}$ の減少に対応する絡み合いの減少は、シシが生成し結晶化が進行する際の絡み合い解消によるものと考えられる。1回目の結晶化以降の融解保持時間が十分長くないため、結晶化によって解消された絡み合いが元の状態に十分回復していないと推察できる。一方、PLLAではiPPに比べ $v_{sh,r}$ の減少が非常に大きく、上述した経路以外の絡み合い解消過程の効果が強く表れている。最初十分に絡み合った融液にせん断を加えることで絡み合い点にひずみがか

かり、そこで優先的にエステル交換反応を介した絡み合い解消が起こり、2回目以降の大きな $v_{sh,r}$ の減少につながったものと考えられる。またPLLAもiPP同様に結晶化することによっても絡み合い解消するが、その結果系中に残るのはより解消困難な絡み合い（高ひずみな鎖）である。そこでさらに、エステル交換反応を介した絡み合い解消が起こることで加速度的な $v_{sh,r}$ の減少を起こしている可能性が推察された。

続いて、PHDA および PHHA の流動場結晶化偏光顕微鏡(POM)観察を行った。PHDA、PHHA いずれも流動方向に沿った繊維状結晶の生成を確認した。POM 観察から、繊維状結晶の融点は平衡融点 T_m^0 に近く、流動方向に配向した伸びきり鎖結晶（すなわちシシ）から成ることが示唆された。また、フィルム状試料から抽出した PHHA のシシの SEM 観察結果から、POM で観察された長さ数百 μm スケールに成長したシシは、直径 2-3 μm のシシの集合体であることがわかった。高分子の成形加工で重要な流動場における結晶化の実験的研究は、金谷ら(京都大)、鞠谷ら(東京工業大)、Prof. B. Hsiao (U.S.A.)、Prof. J. Kornfield (U.S.A.)など、近年非常に盛んに行われ、流動場におけるシシ構造形成メカニズムに関心が集まっているが、屈曲性の脂肪族ポリエステル類に対し系統的にシシ構造形成を見出したのは、本研究が初めてのことである。

さらにシシ生成密度 v_{sh} の結晶化時間 t に対する変化からシシ生成速度 I を調べた。 I はPHHAに比べてPHDAの方が小さく、ずり速度を大きくしたときの I の増加率もPHDAの方が小さい。この結果から、エステル結合間の長さが短いPHDAは、エステル交換反応を介した絡み合い解消頻度がPHHAに比べて多く、シシ生成に必要な絡み合い量が減少したために、 I が小さくなったと示唆された。

本研究では、斬新なアイデアである「エステル交換反応を介した絡み合いの解消」を考慮して、シシ構造形成に及ぼす絡み合いの果たす役割の分子論的実体解明をするという点に高い特色と独創性がある。ポリエステル成形加工では、エステル交換反応が高次構造形成に大きな影響を及ぼすことが指摘されているが、その実体解明に踏み込んだ研究はこれまでに全くなかった。本研究の成果は、理想的シシ構造を利用した超高強度・高耐熱性繊維やナノファイバーコンポジットへの応用展開に繋がるだけでなく、ポリエステル類に普遍的なエステル交換反応が高次構造形成にどのように関与するのか分子レベルの実像に迫るもので、その波及効果は極めて大きい。

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 0 件)

[学会発表] (計 5 件)

1. 橋本啓太, 山崎慎一, 木村邦生
流動誘起結晶化におけるエステル交換反応を介した絡み合い解消の有無がシシケバブ構造形成に及ぼす効果～ポリ乳酸とポリプロピレンの比較～
第 26 回中国四国地区高分子若手研究会,
2011 年 11 月 10 日, KKR ホテル広島
2. 田井哲朗, 山崎慎一, 木村邦生
エステル結合間の長さの異なる脂肪族ポリエステル類のシシケバブ構造形成に及ぼすエステル交換反応を介した絡み合い解消の役割
第 60 回高分子学会討論会, 2011 年 9 月 29 日, 岡山大学津島キャンパス

3. 山崎慎一, 橋本啓太, 太田晃仁, 木村邦生
ポリ乳酸の流動誘起結晶化におけるエステル交換反応を介した絡み合い解消の効果

第 60 回高分子学会討論会, 2011 年 9 月 29 日, 岡山大学津島キャンパス

4. 山崎慎一

シシケバブ構造形成におけるエステル交換反応を介した絡み合い解消の影響
プラスチック成形加工学会伸長プロセス専門委員会第 39 回委員会, 2010 年 11 月 29 日, 株式会社日本製鋼所広島製作所

5. 橋本啓太, 山崎慎一, 木村邦生

エステル交換反応を介した絡み合い解消がポリ乳酸の流動誘起結晶化に及ぼす影響
第 59 回高分子学会討論会, 2010 年 9 月 16 日, 北海道大学高等教育機能開発センター

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

特記事項なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山崎 慎一 (YAMAZAKI SHINICHI)
岡山大学・大学院環境学研究所・准教授
研究者番号: 40397873