

平成 30 年 5 月 22 日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2012～2016

課題番号：24245046

研究課題名(和文)非平衡中間体と高分子結晶化—産業応用への基盤構築に向けて

研究課題名(英文)Non-equilibrium intermediate states in polymer crystallization - toward industrial application

研究代表者

金谷 利治 (KANAYA, TOSHIJI)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授

研究者番号：20152788

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,300,000円

研究成果の概要(和文)：高分子材料物性の高度化と産業応用への基盤を構築する目的で、高分子の結晶化過程において非平衡中間体を経由させることにより新たな構造を実現して物性向上を目指した。その方法としては、スピノーダル型機構を経由する結晶化、流動に誘起される「非平衡中間体」とシシケバブ形成、アイソタクチックポリプロピレンやポリブチレンナフタレートの安定メゾ相を経由する結晶化過程を研究し、その実現を目指した。その結果、それぞれの分野で学問的な多くの発見に加え、通常の融点よりも高温における流動結晶化やレーザー延伸による流動結晶化において新たな物性発現が見出され、産業応用への基盤構築の基礎が示された。

研究成果の概要(英文)：In this project we aimed at developing properties of polymers through studies of polymer crystallization via various intermediate structures, and their application to industry. We have studied three types of intermediate structures produced in spinodal-mechanism assisted polymer crystallization, flow-induced polymer crystallization and crystallization through stable intermediate structure in isotactic polypropylene and polyterephthalate. In addition to some new scientific findings, we found possibilities of industrial application of polymer crystals produced by laser-drawing and by flow application above nominal melting temperatures.

研究分野：高分子化学

キーワード：非平衡中間体 シシケバブ 流動結晶化 メゾ相 スピノーダル型結晶化

### 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。そのため、高分子材料の高性能化は社会的な大きな要請である。同時に学問的な重要性を兼ね備える挑戦的な課題であり、多くの学術的・産業応用的研究がなされてきた。本研究を開始する背景として新たな高分子構造形成の機構の発見を上げることができる。一つはスピノーダル分解型結晶化機構の発見である。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された。詳細な実験により、スピノーダル分解を経由する新たな高分子結晶化機構が確認された。同時に流動場

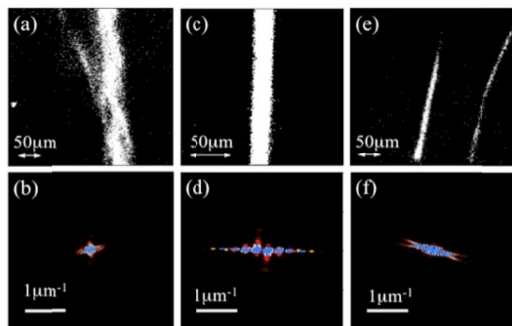


図1. 偏光顕微鏡により観察されたiPSの流動誘起前駆体とその高速フーリエ変換(FFT)像(下)

における高分子結晶化による非平衡中間体の発見があった(図1参照)。

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。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。我々のグループは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(「非平衡中間体」)を発見した。さらには、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のメゾ相経由結晶化研

究により、特殊な温度履歴では安定な非平衡中間体(安定型メゾ相)が存在することも明らかになっていた。

### 2. 研究の目的

本研究においては、上述のような「非平衡中間体」を経由する高分子結晶化を広い空間スケールで種々の量子ビームを用いて精緻に調べ、結晶化機構を明らかにすることにより、新たな構造生成を行い高分子の物性を高めることを目的とした。

### 3. 研究の方法

「非平衡中間体」を経由する結晶化機構を明らかにするため、広い空間スケール測定での階層構造の検出、中間体による微小シグナルの精度の高い測定、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)、速い現象であるため高速温度制御などの試料環境整備とそれを観察できる放射光X線のような強力な測定技術が不可欠となる。これらを実現するため、放射光X線散乱(SPring-8)、中性子散乱(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、海外の中性子施設の利用)など「量子ビーム」の活用を進めた。同時に、研究室で開発を進めた「共焦点レーザー光散乱装置」(特願2005-253791、特願2005-058211)や「高速温度ジャンプ」(特願:2002-354377)装置を用いた。産業応用の基盤構築のため、放射光施設SPring-8に結成した産学連合体の「フロンティアソフトマター開発専用ビームライン(FSBL)」に本研究の基礎的研究成果を移転し、産業応用の観点からの応用技術の基盤構築を進めた。

### 4. 研究成果

スピノーダル分解型結晶化機構を利用することにより均一な構造を持つ高分子材料を製造することができるため、物性向上の方法として注目されている。そのため、多くの種類の高分子についてこの機構発現について調べた。背景で述べたように、

スピノーダル分解型結晶化機構については、まずはポリエチレンテレフタレートについて発見があった。本研究で多くの高分子について調べた結果、スピノーダル分解型結晶化機構は主鎖が剛直な高分子において、かなり深い過冷却状態でのみ起こることが明らかとなってきた。別の言い方をすれば、フレキシブルな主鎖を持つポリエチレンなどでは、従来型の核形成・成長型の結晶化機構で構造形成が進み、スピノーダル分解型結晶化機構では起こらない。この発見は否定的な発見であるため、大々的に報告をすることはなかったが、それ以降の研究方針を決める大きなターニングポイントとなった。新たな方法としては、フレキシブルな高分子を流動などで強制的に配向させることにより、剛直な高分子のように振舞わせることである。この考えは、同時並行で行っていた流動誘起結晶化の実験に大きな影響を与えた。

流動誘起結晶化においては、「背景」で述べたように高弾性率・高強度繊維の分子構造的起源である「シシケバブ」構造が形成されるが、本研究ではその前駆体生成にまず注目した。前駆体が生成することは、本研究を始める以前から分かっていたが、ここではその構造起源を調べた。通常の融点より高温で流動を印可することにより生成させたアイソタクチックポリスチレン(iPS)の前駆体について、Spring-8のマイクロビームを用いてマッピングした X 線回折測定の結果を図 2 に示す。

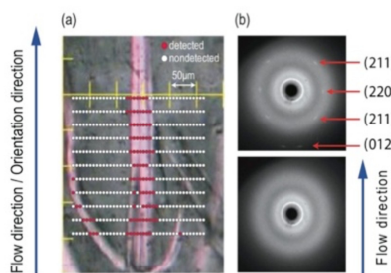


図 2. 通常融点以上で生成したiPSの流動誘起中間体のマイクロビームX線回折の結果

図中の丸印がマッピングを行ったポイントであり、赤丸が図 2 右上に示すように非常に弱いブラッグ回折が観察された点であり、白丸は全く結晶ブラッグ回折が観察されなかった点である。このこ

とより、前駆体は非常に微量ではあるが融点の高い結晶を含むことが示された。本研究では、この高融点微結晶が低温保持により自発的に成長する (Keller 機構) かどうかを調べたが、残念ながらその徴候は見出されなかった。さらに、詳細な解析を行い微結晶のサイズ分布やその流動速度依存性などを明らかにし、中間体制御機構の基盤構築を行った。

流動結晶化においては、長年の未解決問題であったシシが高分子量成分からできているのかそれとも低分子量成分からできているのかという問題について、重水素化ポリエチレンと軽水素化ポリエチレンのブレンド (軽水素化物が 3 wt%) の延伸物を中性子小角散乱で調べることにより解明した。図 3 に、重水素化ポリエチレン (分子量=600k) と種々分子量 (2M, 300k, 58k) の軽水素化ポリエチレンのブレンド (3wt%) を 3 つの速度で延伸した試料の小角中性子散乱 (SNAS)、小角 X 線散乱

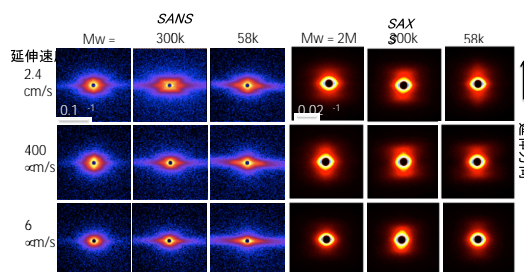


図 3. 重水素化ポリエチレン (分子量=600k) と種々分子量 (2M, 300k, 58k) の軽水素化ポリエチレンのブレンド (3wt%) の 3 つの延伸速度での小角中性子散乱 (SNAS)、小角 X 線散乱 (SAXS) パターン。延伸倍率は 7 である。

(SAXS) パターンを示した。この結果の詳細な解析より、まずシシは高分子成分により形成されるが延伸過程で低分子量成分がよりシシに取り込まれやすいために最終延伸物では低分子量が多くシシに存在することを明らかにした。

流動誘起結晶化におけるもう一つの進展は、スピノーダル分解型結晶化機構が流動結晶化において起こるのかどうかの視点であった。その目的のため Spring-8 の FSBL (BL03) における実験を企業の方および FSBL における大学共同研究者の協力も得ておこなった。レーザー加熱紡糸装置を BL03 に持ち込みポリエチレンテレフタレートなど幾つかの高分子について実験を行った。本実験では紡糸過程において糸にレーザー光を照射して一

巨融解しその後の構造形成を調べるものである。実験セットアップを図4に示した。ポリエチレンテレフタレート(PET)およびポリスチレンとPETの海島複合繊維について実験を行った。図5と6にレーザー加熱後にネッキングを起こした時点

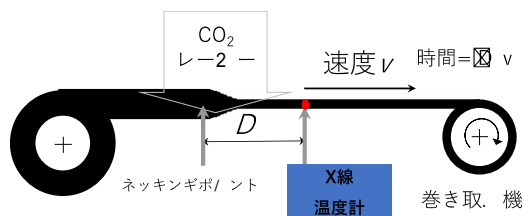


図4. レー2 ー延伸C 置とそのX線= 乱D 定

基準とした広角X線回折および小角X線散乱図形の時間発展を示す。

この実験において、繊維構造が形成されていく過程を1ms以下の時間分解能でその場観察すること

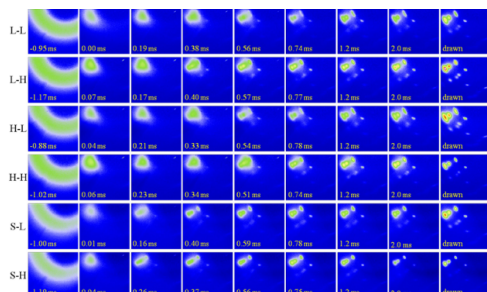


図5. レー2 ー延伸における広角X線回折の時間変化。試料説明: 最初の文字は試料を示し、Lは低分子量PET, Hは高分子量PET, SはPSとPETの複合繊維、後方の文字は延伸応力を示し、Lは低い延伸応力、Hは高い延伸応力を示す。

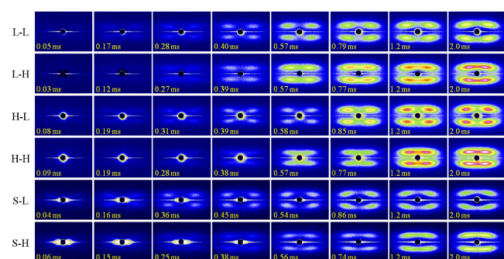


図6. レー2 ー延伸における小角X線回折の時間変化。試料説明: 最初の文字は試料を示し、Lは低分子量PET, Hは高分子量PET, SはPSとPETの複合繊維、後方の文字は延伸応力を示し、Lは低い延伸応力、Hは高い延伸応力を示す。

に成功した。この結果、配向結晶化に先立ってスメクティック構造に由来する(001<sup>\*</sup>)回折が子午線上に観察された。この構造はフィブリル状の形態を持ち、外部からの応力を主に負担する構造の母体と考えられるため、繊維の力学的特性を設計する上でたいへん重要である。これらの知見はPET繊維の力学物性向上において本質的な役割を果たすと考えられ、企業との共同研究をベースに進め

ていく。

## 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16件)

R. Tomisawa, T. Ikada, K. H. Kim, Y. Ohkoshi, K. Okada, H. Masunaga, T. Kanaya, M. Masuda, Y. Maeda, Effect of melt spinning conditions on the fiber structure development of polyethylene terephthalate

Polymer, 116, 367-377 (2017)

R. Tomisawa, T. Ikada, K. H. Kim, Y. Ohkoshi, K. Okada, H. Masunaga, T. Kanaya, M. Masuda, Y. Maeda, Effect of draw ratio on fiber structure development of polyethylene terephthalate,

Polymer, 116, 357-366 (2017)

T. Kanaya, M. Murakami<sup>1</sup>, T. Maede, H. Ogawa, R. Inoue, K. Nishida, G.

Matsuba., N. Ohta, S. Takata, T.

Tominaga, J. Suzuki, Y.-S. Han and

T.-H. Kim, Role of molecular weight in shish-kebab formation during drawing by small-angle neutron and X-ray scattering, Polym. J., (2017)

Kouta Henmi, Hiroaki Sato, Go

Matsuba, Hideto Tsuji, Koji

Nishida, Toshiji Kanaya, Kiyotsuna

Toyohara, Akimichi Oda, Kou Endou,

Isothermal Crystallization Process of Poly(L lactic acid)/Poly(D lactic acid) Blends after Rapid Cooling from the Melt, ACS Omega, 1, 476-482 (2016)

Koji Nishida, Zhuravlev Evgeny, Yang Bin, Schick Christoph, Yasuhiro Shiraishi, Toshiji Kanaya,

Vitrification and crystallization of

poly (butylene-2,6-naphthalate),  
Thermochimica Acta,603,110-115(2015)  
Tomohiko Matsuura, Momoko Murakami,  
Rintaro Inoue, Koji Nishida, Hiroki  
Ogawa, Noboru Ohta, Toshiji Kanaya,  
Microbeam Wide-Angle X-ray Scattering  
Study on Precursor of Shish Kebab.  
Effects of Shear Rate and Annealing on  
Inner Structure,  
Macromolecules,48,3343(2015)  
Takahara A, Takeda T, Kanaya T, Kido  
N, Sakurai K, Masunaga H, Ogawa H and  
Takata M, Advanced Soft Material  
Beamline Consortium at SPring-8  
(FSBL), Synchrotron Radiation  
News,27,19-23(2014)  
K. Hemmi; G. Matsuba; H. Tsuji; T.  
Kawai; T. Kanaya; K. Toyohara; A. Oda;  
K. Endou, Precursors in  
stereo-complex crystals of  
poly(l-lactic acid)/poly(d-lactic  
acid) blends under shear flow, Journal  
of Applied  
Crystallography,47,14-21(2014)  
S. Koido; T. Kawai; S. Kuroda; K.  
Nishida; T. Kanaya; M. Kato; T.  
Kurose; K. Nakajima, Mesomorphic  
phase formation of plasticized poly(l  
-lactic acid), Journal of Applied  
Polymer Science,131,1-8(2014)  
Kanaya T, Polec A I, Fujiwara T, Inoue  
R, Nishida K, Ogawa H, Ohta N,  
Precursor of shish-kebab above the  
melting temperature by micro-beam  
X-ray scattering Macromolecules 46,  
3031-3036 (2013)  
Matsuba G, Ito C, Zhao Y, Inoue R,  
Nishida K, Kanaya T, In situ  
small-angle X-ray and neutron  
scattering measurements on a blend of

deuterated and hydrogenated  
polyethylenes during uniaxial  
drawing, Polym. J. 45, 293-299 (2013)  
Asakawa H, Nishida K, Kanaya T,  
Tosaka M, Giant single crystal of  
isotactic polypropylene showing  
near-equilibrium melting temperature  
Polym. J. 45, 287-292 (2013)  
Okada K, Higashioji H, Nakagawa T,  
Uchida H, Takahashi K, Inoue R,  
Nishida K, Kanaya T, Structural  
analysis of  
poly(ethyleneterephthalate) during  
uniaxial drawing above the glass  
transition temperature, Polym. J. 45,  
50-56 (2013)  
Mita K, Okumura H, Kimura K, Isaki  
T, Takenaka M, Kanaya T, Simultaneous  
small- and wide-angle X-ray  
scattering studies on the  
crystallization dynamics of  
poly(4-methylpentene-1) from  
melt, Polym. J. 45, 79-86 (2013)  
Deng C, Fujiwara T, Polec I, Matsuba  
G, Jin L, Inoue R, Nishida K, Kanaya  
T, Precursor of Shish-Kebab in Atactic  
Polystyrene/Isotactic Polystyrene  
Blend above Nominal Melting  
Temperature, Macromolecules 45,  
4630-4637 (2012)  
Nishida K, Okada K, Asakawa H, Matsuba  
G, Ito K, Kanaya T, Kaji K,  
In situ observations of the mesophase  
formation of isotactic polypropylene  
- A fast time-resolved X-ray  
diffraction study, Polym. J. 44,  
95-101 (2012)

〔学会発表〕(計 4 件)

Shear- and deformation-induced polymer Crystallization studied by small-angle neutron and X-ray scattering, 5th Asian Symposium in Advanced Materials: Chemistry, Physics & Biomedicine of Functional and Novel Materials (招待講演)(国際学会), 2015 年 11 月, Pusan, Korea  
Present status of J-PARC/MLF, Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering(招待講演)(国際学会), 2015 年 7 月, Manly, Australia  
せん断流堰場におけるアイソタクチックポリスチレンの融点以上での構造形成とその機構, Matsuura Tomohiko, Rintaro Inoue, Koji Nishida, Toshiji Kanaya, 繊維学会, 2012 年 9 月, Fukui Japan  
Melt memory effects on Crystallization Behavior of PA-6, Anelise Erjhard, Go Matsuba, Rintaro Inoue, Koji Nishida, Takashi Yamamoto, Toshiji Kanaya, 繊維学会, 2012 年 9 月, Fukui, Japan

〔図書〕(計 4 件)

松葉豪、金谷利治, シシケバブ構造, 高分子ナノテクノロジーハンドブック-最新ポリマーABC技術を中心として-, 第2編, 第2章, 第4節, 346-354 (2014)  
金谷利治, 第4章 高分子の結晶構造と非晶構造, 高分子の構造と物性, 編集 松下裕秀, 講談社サイエンティフィック, pp. 219-288 (2013)  
金谷利治、松葉豪, 第5章 中性子散乱によるポリエチレンのシシケバブ構造形成機構解析, 高分子の結晶化制御-研究開発の最前線とその応用-, 監修 鞠谷雄士、シーエムシー出版 50-59 (2012)  
B. Gabrys, T. Kanaya, Basic Models of

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

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

[http://mlfuser.cross-tokai.jp/st/high\\_olymer/](http://mlfuser.cross-tokai.jp/st/high_olymer/)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金谷利治 (KANAYA Toshiji)

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所 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

研究者番号: 80189290

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし