

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 27 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25800236

研究課題名(和文)空間拘束及び高圧下での高分子の結晶化過程で形成する準安定中間相の直接観測

研究課題名(英文)Direct observation of quasi-stable mesophase in polymer crystallization process under high pressure and under spatial confinement

研究代表者

小西 隆士(Konishi, Takashi)

京都大学・人間・環境学研究科(研究院)・助教

研究者番号：90378878

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：我々はこれまでに熱力学的準安定中間相を経由する高分子の結晶化モデルを提案してきた。本研究では結晶化過程におけるメゾ相の直接観測を目指して、空間拘束下および高圧下での高分子の結晶化過程のX線散乱測定、熱量測定を行った。その結果、メゾ相の直接観測はできなかったが、メゾ相を伴う挙動は観測した。また、結晶性高分子および低分子液晶を用いた常圧下での実験を行い、中間相を経由する結晶化モデルの妥当性を示した。

研究成果の概要(英文)：The polymer crystallization model through the mesophase has been proposed. In order to obtain the direct evidence of the mesophase in the crystallization process, the polymer crystallization processes under the high pressure and under the spatial confinement have been investigated. The results can not show the direct evidence of the mesophase. However we have confirmed the crystallization process through the mesophase under the given environments. Furthermore we have also investigated the crystallization process of the polymer and liquid crystal materials. The results show the validity of the proposed crystallization model.

研究分野：高分子物性

キーワード：高分子 液晶 結晶化 高圧

1. 研究開始当初の背景

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、学術的にも興味深い。これまでにその過程を解明すべく様々な条件下での構造形成過程が研究されてきた。

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。我々も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。

その成果として、メルト状態からガラス転移温度 (T_g) 付近に急冷すると、結晶と非晶の中間的な構造であるメゾ相が形成される高分子物質を用いて実験を行い、メゾ相と結晶化過程に現れる中間相との関係を明らかにし、最近、中間相を通る結晶化モデルについて提案した。

しかしながら、これまでの研究では、中間相を経由する結晶化モデルについて議論する時、中間相が形成してから結晶相に転移するまでの時間が非常に短いので観測することができず、最終的に得られる結晶サイズの温度依存性等の間接的な証拠のみで直接的な証拠がなかった。

2. 研究の目的

背景で述べたように、これまでの研究では結晶サイズ(ラメラ厚)の温度依存性という間接的な証拠から中間相を経由する結晶化モデルについて議論をしていたが、実際に結晶化過程において中間相の直接観察はできておらず、中間相と T_g 付近で生成するメゾ相との関係を結びつける直接的な証拠は存在しない。

そこで、以下4種類の実験を行うことで、結晶秩序過程における準安定相の役割を明らかにすることを目的としている。

(1) メゾポーラス内での結晶化の実験

メゾポーラス媒体を用いて空間拘束を加えることで、中間相が熱力学的に安定となるドメインサイズで成長を止め、WAXD 測定等により直接的な証拠を得ることを目的とする。また、融解挙動についても着目する。

(2) 高圧下の実験について

ポリエチレン(PE)では高温高圧条件下で六方晶が安定相として存在しするが、PE以外の物質についての報告はほとんどなく、また、 T_g 付近で存在するメゾ相の構造との関係について着目した研究はほとんどされていない。そこで、高温高圧下での結晶化の実験を行い、高温高圧条件下で現れる構造とメゾ相とを比較することで、結晶化過程に存在す

る準安定中間相とメゾ相との関係が明らかにすることを目的とする。

(3) 大気圧下での結晶性高分子の結晶成長速度の測定

高分子の成長過程を詳細に測定することにより、中間相を経由する場合としない場合の違いについて詳細に検討することを目的とする。

(4) 熱力学的に準安定な液晶相を持つ分子液体の結晶化過程の観察

高分子の中間相を経由する結晶化モデルはなにも高分子に特有のものではない。そこで、あらかじめ、熱力学的に準安定相としての液晶相をもつ物質についての結晶化過程を詳細に調べることにより、我々の提案する結晶化モデルの妥当性について検討することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) メゾポーラス内の結晶化

高分子結晶化過程でのみ形成する準安定中間相を直接観測するために、空間拘束としてメゾポーラス内に結晶性高分子ポリブチレンテレフタレート(PBT)を閉じ込めた系、及び、高圧下でそれぞれ結晶化・融解過程の測定をした。測定手段はX線散乱・熱量測定・顕微鏡観察を行った。メゾポーラスを用いた実験では、様々なサイズのメゾポーラス内に高分子を閉じ込め、ドメインサイズを制限することで準安定中間相の直接観測を行った。

(2) 高圧下での実験

結晶性高分子シンジオタクチックポリプロピレン(sPP)を2分間融解させフィルム状に整形し、氷水で冷却したものを試料とした。このsPPに圧力 $P = 50, 100, 150$ MPaを与えた。その圧力を保持したまま、30からそれぞれの圧力下での融点まで 1 K/minで昇温させ、そのときの構造変化について小角・広角X線散乱(SAXS/WAXD)測定法を用いて調べた。

(3) 大気圧下での結晶成長速度について

PBTおよびsPPについてメルト結晶化過程について光学顕微鏡観察を行い、その成長速度の結晶化温度依存性について詳細に調べた。

(4) ガラス状態からの結晶化過程

融点が 232 、ガラス転移温度 (T_g) が 46 (DSC測定)の結晶性高分子であるポリトリメチレンテレフタレート(PTT)を用いた。このPTTを 280 で融解させた後、 0 (氷水)にクエンチすることで、ガラス状態のPTTを得た。これを未延伸ガラスPTTとする。また、未延伸ガラスPTTを室温で約3倍に延伸させることで延伸ガラスPTTを得た。

これらのサンプルの、30から280までの昇温過程(10 K/min)および50でのアニール過程について、DSC測定(DSC-60, 島

津製作所社製)および SAXS/WAXD 同時測定を行った。SAXS/WAXD 同時測定は SPring-8 の BL40B2 (波長 λ : 0.9 Å, カメラ距離: 約 100mm (WAXD) / 約 1500mm (SAXS))を利用した。散乱ベクトルの大きさは $q = 4\pi \sin\theta \lambda^{-1}$ とした。ここで、 θ は散乱角である。

(5) 準安定な液晶相をもつ分子液体の結晶化について。

低分子の液晶である 4-シアノ-4'-プロポキシビフェニル (30CB) について、熱量測定および結晶成長速度の測定を行った。この 30CB は等方-ネマチック相 (I-N) 転移温度が結晶の融点よりも低温に存在する。

4. 研究成果

(1) 空間拘束媒体として用いたメソポーラス内に結晶性高分子である PBT を、閉じ込め結晶化させ、その融解挙動について用いて調べた。その結果は、バルク中の結晶化挙動と同様多重融解挙動が観測されたが、その割合が異なった。その原因として、昇温過程における再結晶化の速度が、空間拘束を行うことにより制限されたと考えた。その原因として、昇温過程で起こる融解再結晶化の速度がメソポーラス内では通常よりも遅くなるためであると考えられる。この結果は、昇温過程での再結晶化挙動においても外場の影響を受けやすいことを意味している。この結果は我々の結晶化モデルにおいて結晶サイズの分布は 2 つ以上存在するという指摘と矛盾しない。

(2) sPP 試料は室温では結晶化している。結晶 sPP の SAXS 曲線は一つのピークを持っており、このピークは結晶の長周期に関係している。実験を行った圧力下では、温度が高くなるに従って、ピーク強度は強くなり、ピーク位置 q_{max} は小角側へ移動する。そして、結晶が融解するとピークは消える。図 1 にそれぞれの圧力における q_{max} の温度変化を示す。それぞれの圧力に対する融点を図中の矢印で示す。図 1 から、昇温過程において q_{max} の温度変化の傾きが、ある温度 T_X を境に変わっていることがわかる。 q_{max} の値を結晶サイズの逆数とみなすと、中間相を経由する結晶化モデルでは、 T_X より低温では中間相を経由する結晶化過程が進行し、高温では直接結晶化する過程が進行すると考えてよい。図 2 は T_m および T_X の圧力依存性を示す。この図より圧力が高くなるに従い、 T_X が高温側にシフトしているのがわかる。また、 T_X と T_m の差は圧力が高くなるに従って小さくなっていることがわかる。このことより、より高い圧力下では T_X と T_m の値が等しくなる圧力が存在し、その圧力以上では、中間相が熱力

学的な安定相として直接観測できる可能性がある。

室温・常圧下でガラス状態から結晶化させたシンジオタクチックポリプロピレン (sPP) における、様々な圧力下での融解過程について実験を行った。その結果、高圧下で形成された結晶のサイズの温度依存性は、いずれの圧力についてもある温度 (T_X) で変化した。また、その温度依存性から平衡融点 (T_m) も見積もった。 T_X と T_m は圧力が高くなるにつれて高くなるが、その差は小さくなっていくことがわかった。これは我々の提案する中間相を経由する結晶化モデルで説明できる。

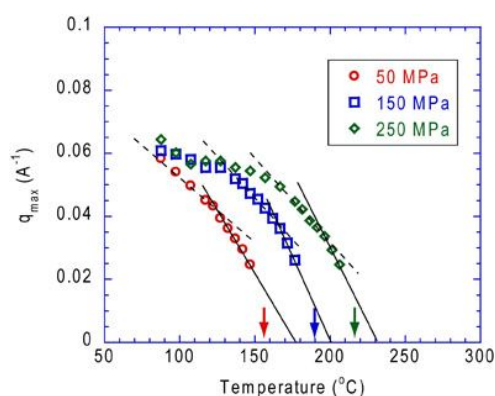


図 1 . P = 50, 150, 250 MPa における sPP の SAXS 曲線のピーク位置 q_{max} の温度変化。

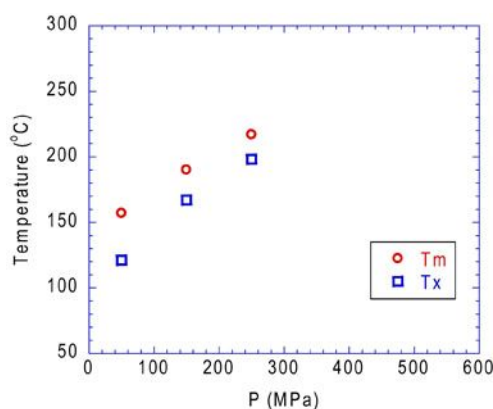


図 2 . T_m および T_X の圧力依存性。

(3) 常圧下での PBT と sPP の球晶の成長速度についての実験を行った。図 3 には PBT における成長速度の温度依存性を示す。次に、ラメラ厚の温度依存性から正確な平衡融点を求め、その値を用いて成長速度の解析を行った。その結果、いずれのサンプルでも、成長速度は 2 つの温度域に分けることができた。高温領域では熔融状態から直接結晶化が進行し、低温領域では中間相を経由する結晶化が進行していることがわかった。

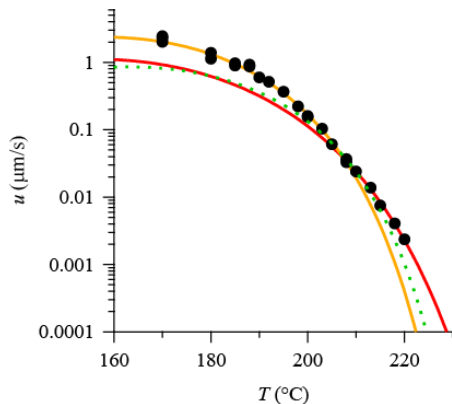


図3 . PBT の成長速度の温度依存性。

(4) 未延伸および延伸ガラス PTT の昇温過程における DSC 測定の結果より、ガラス転移温度はいずれも約 45 である。結晶化に関しては、未延伸ガラス PTT では 65 から、延伸ガラスではガラス転移直後から開始し、未延伸および延伸サンプルとも最終的に 232 で融解した。

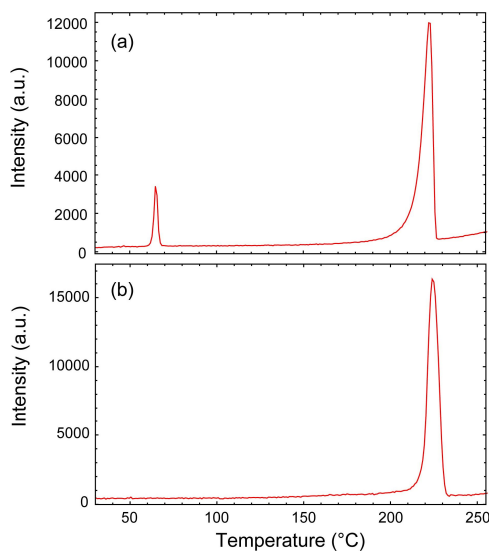


図4 . PTT の昇温過程における散乱強度 $I(q)$ の温度依存性。(a)延伸なし [$q = 0.008 \text{ \AA}^{-1}$] (b)延伸有 [$q = 0.012 \text{ \AA}^{-1}$]。

図4 a に未延伸ガラス PTT の $q = 0.008 \text{ \AA}^{-1}$ における SAXS 散乱強度 $I(q)$ の温度依存性を示す。 $I(q)$ は 62 から立ち上がり始め、65 で極大を迎えた後に減少する傾向が見える。DSC 測定では 65 から結晶化が開始し、SAXS の不変量の温度依存性からも DSC と同様の依存性が確認することができる。すなわち、結晶化が開始する前に揺らぎが観測され、結晶化が開始するとその揺らぎが減少していることを示している。

次に延伸ガラス PTT の SAXS 結果について示す。延伸ガラス PTT は散乱パターンに異方性が確認されたので、延伸方向に対して扇型

平均をとり、評価する。Figure 2b では延伸ガラス PTT の $q = 0.012 \text{ \AA}^{-1}$ における $I(q)$ の温度依存性を示す。結果は未延伸の場合と異なり、小角側の揺らぎが確認できなかった。この結果より、未延伸 PTT の揺らぎは配向秩序に強く関連したものであることが推測できる。今後の課題は、この密度揺らぎの原因を突き止めることである等温過程での実験結果も示し、密度揺らぎと結晶ラメラのサイズの違いについても検討を行うことである。

(5) 低分子の液晶である 4-シアノ-4'-プロポキシビフェニル (30CB) について、熱量測定および結晶成長速度の測定を行った。この物質の特徴は結晶の融点がアイソトロピック-ネマチック (I-N) 転移よりも高いことである。30CB の結晶成長速度が I-N 転移を境に変化することがわかった。

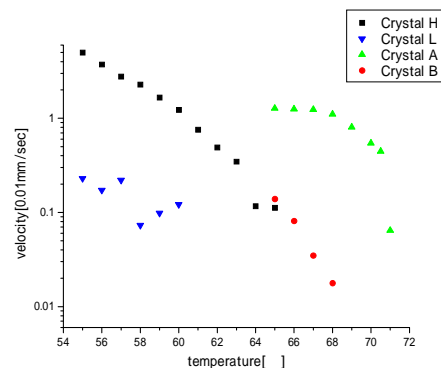


図1 . 30CB の成長速度の温度依存性。

(1)-(5)の結果より、結晶性高分子結晶化過程における準安定相の直接観測はできなかったが、準安定相の存在を示唆するデータが得られた。これ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するものである。また、準安定液晶についての実験結果は、我々の提案するモデルが、高分子結晶のみならず、ソフトマテリアルでの秩序形成について拡張できる可能性があることを示している。

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 2 件)

Takashi Konishi, Waki Sakatsuji, Koji Fukao, Yoshihisa Miyamoto, Temperature Dependence of Lamellar Thickness in Isothermally Crystallized Poly(butylene terephthalate), *Macromolecules*, 査読有、49 巻、2016、2272-2280

森 健太、小西 隆士、宮本 嘉久、ナイロン 612 の正負球晶の温度変化について、

SPring-8/SACLA 利用研究成果集、査読有、印刷中、2016

〔学会発表〕(計 19 件)

小西隆士, "ポリブチレンテレフタレートによる中間相を経由するラメラシッキングを伴う結晶化モデル", 第62回高分子学会年次大会, 2013年5月29日, 京都国際会館(京都)

Takashi Konishi, "Crystallization of Polybutylene terephthalate from the melt with lamellar thickening", 2013 International Discussion Meeting on Polymer Crystallization, 2013年7月4日, Coop Inn Kyoto (京都)[招待]

小西隆士, "シンジオタクチックポリプロピレンの配向メゾ相の昇温過程での構造変化", 第62回高分子学会討論会, 2013年9月11日, 金沢大学(金沢)

小西隆士, "ポリブチレンテレフタレートを用いた結晶化機構の探索" 第3回高分子物理学研究会, 2013年8月24日, 立命館大学(草津),

小西隆士, "シンジオタクチックポリプロピレンの配向メゾ相の昇温過程での構造変化" 第62回高分子討論会, 2013年9月11日, 金沢大学(金沢)

小西隆士, "シンジオタクチックポリプロピレンの延伸メゾ相からの結晶化について" 日本物理学会 2013年秋季大会, 2013年9月25日, 徳島大学(徳島)

小西隆士, "ポリブチレンテレフタレートの中間相を経由する結晶化過程の実験" 日本物理学会第69回年次大会, 2014年3月27日, 東海大学(湘南)

小西隆士, "ポリブチレンテレフタレートの結晶モルフォロジーと結晶化モデルの関係", 第63回高分子学会年次大会, 2014年5月28日, 名古屋国際会議場(名古屋)

小西隆士, "ポリブチレンテレフタレートの結晶成長過程について" 第4回高分子物理学研究会, 2014年8月30日, 京都工芸繊維大学(京都)

小西隆士, "高分子の球晶成長過程の観察からみた中間相を経由する結晶化機構の可能性" 日本物理学会 2014年秋季大会, 2014年9月8日, 中部大学(春日井)

小西隆士, "光学顕微鏡によるポリブチレンテレフタレートの結晶成長の観察と結晶化モデルについて", 第63回高分子学会討

論, 2014年9月25日, 長崎大学(長崎)

Takashi Konishi, " Melt crystallization through the mesomorphic phase in polybutylene terephthalate ", ICR Symposium on Polymer Crystals 2014, 2014年10月2日, メルパルク京都(京都)[招待]

小西隆士, "高分子結晶化における球晶成長速度と結晶ラメラ厚の関係について", 日本物理学会第70回年次大会, 早稲田大学(東京), 2015年3月22日, 新潟大学(新潟)

小西隆士, "シンジオタクチックポリプロピレンの結晶成長機構の解明", 第5回高分子物理学研究会, 2015年9月6日, KKRびわこ&立命館大学 びわこ草津キャンパス(滋賀)

小西隆士, "シンジオタクチックポリプロピレンの球晶成長速度の温度依存性について" 繊維学会秋季研究発表会, 2015年10月22日, 京都工繊大学(京都)

Takashi Konishi, " Interpretation of temperature dependences of spherical growth rate and lamellar thickness by polymer crystallization model through the mesophase ", The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), 2015年12月19日, ハワイコンベンションセンター(ハワイ, アメリカ)[招待]

小西隆士, "放射光を用いた高分子の結晶化機構の解明~ラメラ厚の温度依存性の観点から~", 山形大学 放射光で切り拓く次世代地域創生研究拠点 シンポジウム, 2016年3月4日, 山形大学(山形)

小西隆士 "結晶性高分子ポリトリメチレンテレフタレートのガラス結晶化について" 日本物理学会第71回年次大会, 2016年3月19日, 東北学院大学(仙台)

〔その他〕

ホームページ等

(1)所属研究室 HP

<http://polymer.phys.h.kyoto-u.ac.jp/index.html>

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・環境学研究所・助教
研究者番号: 90378878