

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410222

研究課題名(和文) 高分子の新形態・ナノ配向結晶と高性能・高機能化

研究課題名(英文) Novel morphology of nano-oriented crystals with high performance of polymers

研究代表者

彦坂 正道 (Hikosaka, Masamichi)

広島大学・総合科学研究科・名誉教授

研究者番号：60087103

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：我々は代表的な結晶性高分子であるポリエステル、ポリアミド、フッ素系およびポリプロピレンを用いた過冷却融液を臨界伸長ひずみ速度($\dot{\epsilon}^*$)以上で伸長結晶化することにより、新形態の「ナノ配向結晶(nano-oriented crystals; NOC)」が普遍的に生成することを示した。ポリエステルのNOCでは、ナノ結晶が三次元的に配列した高秩序度の形態であることを示した。ポリエステル、ポリアミドでは、NOC生成における一次構造の重要な役割を明らかにした。また、全物質のNOCは「最安定相」になり、高耐熱性等の高性能を示した。滑り拡散が容易な場合には $\dot{\epsilon}^*$ が小さくなり、NOC成形が容易になった。

研究成果の概要(英文)： We studied the elongational crystallization from the supercooled melt by using polyesters, polyamide, fluoroplastics and isotactic polypropylene (iPP). We made clear that the novel morphology of “Nano-oriented crystals; NOC” was formed universally in the elongational crystallization when the elongational strain rate ($\dot{\epsilon}$) becomes larger than a critical one ($\dot{\epsilon}^*$). The NOC of polyesters showed the morphology of three-dimensional orientation. We clarified that an important role of primary structure of polymer in NOC formation. The structure of NOC of all materials showed the most stable phase and showed high performance such as high heat resistance and so on. The $\dot{\epsilon}^*$ became significantly small and the crystallization into NOC became much easier in the case that the sliding diffusion of polymer chain is easy.

研究分野：高分子物理学

キーワード：高分子 伸長 結晶化 ナノ 配向 結晶 高性能

1. 研究開始当初の背景

(1)背景

長いひも状分子である高分子は、結晶化において絡み合い等が容易に解消できないために、従来の結晶化(成形)法では結晶化度が約1/2以下と低く、高性能化・高機能化が困難だった。高分子融液をゴムのように伸長して結晶化できれば、高分子鎖が配向した“配向融液(om)”になり¹、結晶化が著しく加速されて結晶化度が増大し、高性能化・高機能化が期待できるが、実現が困難だった。

我々は isotactic polypropylene (iPP)の過冷却融液を“押しつぶす”ことにより、大きな伸長ひずみ速度($\dot{\epsilon}$)で伸長結晶化することに初めて成功した^{2,3}。 $\dot{\epsilon}$ をある臨界伸長ひずみ速度($\dot{\epsilon}^*$)以上にすると、新形態の「ナノ配向結晶(nano-oriented crystals; NOC)」が生成し、結晶化度が0.9以上と高く、高耐熱性・高強度などの高性能を示すことがわかった。また我々は、「NOC生成において核生成が連鎖反応する」というNOC生成モデルを提唱し検証した。以上から我々は、代表的な高分子のNOC化検証と構造・物性解明による高性能・高機能高分子材料創製という着想に至った。

2. 研究の目的

本研究の目的は、以下の(1)~(3)を代表的な高分子について明らかにすることである。

- (1) NOC生成の普遍性を検証する。
- (2) NOC生成メカニズムと構造を解明する。
- (3) NOCが高性能・高機能を示すことを明らかにする。

ここで代表的な高分子とは、ポリエステル、ポリアミド、フッ素系、ポリオレフィンである。

3. 研究の方法

(1)試料

試料には、高性能高分子である(a)ポリエステル: poly(ethylene terephthalate); PET、poly(ethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate); PEN、poly(butylene terephthalate); PBT、(b)ポリアミド:

polyamide-6,6; PA66、(c)フッ素樹脂 [polyvinylidene difluoride; PVDF、vinylidene fluoride trifluoroethylene copolymer; P(VDF/TrFE)] および(d)典型的な汎用高分子である iPP を用いた。以下、これらを「全物質」と呼ぶ。

(2)方法

伸長結晶化は、開発したロール成形システムまたはプレス型システムを用いて行った。試料を平衡融点(T_m^0)より高い最高温度(T_{max})で融解後、開発した過冷却融液製造装置で結晶化温度(T_c)に降温し、ある $\dot{\epsilon}$ をかけて圧延伸長した。各試料における伸長結晶化条件を、表1に示す。ここで $\dot{\epsilon}(S)=\dot{\epsilon}<\dot{\epsilon}^*$ 、 $\dot{\epsilon}(L)=\dot{\epsilon}>\dot{\epsilon}^*$ と記す。伸長結晶化物の形態は、室温下で偏光顕微鏡(Polarizing optical microscope; POM)、放射光(SPring-8)のX線小角散乱(small angle X-ray scattering; SAXS)、X線広角散乱(wide angle X-ray scattering; WAXS)を用いて、through、edge、endの三方向から観察した。ここで、throughは試料を押しつぶした方向(normal direction; ND)、endは伸長方向(machine direction; MD)、edgeはthroughとendに垂直な方向(transverse direction; TD)である。

(3)物性

耐熱性の観察は、POMとホットステージ(Linkam)を用いて、1 K/minで昇温し試料サイズと形態の変化を確認して行った。耐熱温度(T_h)は、熱歪(%)が室温を基準として|3|%を超す温度で定義した。 T_h はMDとTDについて測定した。試料の融点(T_m)は、レタレーション減少速度が最大となる温度とした。

引張試験は、引張試験機(島津製作所、AG-1kNIS)を用いて行った。短冊状試料(幅2 mm、つかみ具間長さ10 mm)を、ひずみ速度 $7 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ で室温でMDに伸長し、最大応力(σ_M)と引張弾性率(E_t)を測定した。

4. 研究成果

(1)ポリエステル

グループ	マテリアル	試料 キャラクタリゼーション	メーカー	T_m^0 /	T_{max} /	T_c /	$\dot{\epsilon} / \text{s}^{-1}$
ポリエステル	PET	$M_w=80 \times 10^3$ $M_w/M_n=2.22$	帝人(株)	310 ⁴	320	232~245	$0 \sim 4.2 \times 10^2$
	PBT	$M_w=94 \times 10^3$ $M_w/M_n=2.31$	帝人(株)	270 ⁵	270	210~212	$(4.9 \sim 6.8) \times 10^2$
	PEN	$M_w=26.5 \times 10^3$ $M_w/M_n=4.25$	帝人(株)	293 for 晶 312 for 晶 ^{6,7}	330	248~253	$(3 \sim 6) \times 10^2$
ポリアミド	PA66	$M_w=87 \times 10^3$ $M_w/M_n=2.31$	旭化成(株)	303.7 ⁸	310	255~258	$(0.5 \sim 6.0) \times 10^2$
フッ素系	PVDF	T#1100 MFR=2~4	(株)クレハ	205 ⁹	224	157	$0 \sim 10^3$
	P(VDF/TrFE)	VDF content = 75 mol%	ダイキン工業(株)	150~151 ⁹	180	140	$0 \sim 10^3$
汎用	iPP	$M_w=(23 \sim 34) \times 10^4$ $M_w/M_n=7 \sim 30$ [mmmm]=0.98	サンアロマー(株)	187 ¹⁰	210	150	$0 \sim 10^3$

M_w : 重量平均分子量、 M_w/M_n : 分散指数、[mmmm]: 立体規則性、MFR: melt flow ratio

表1 試料と伸長結晶化条件

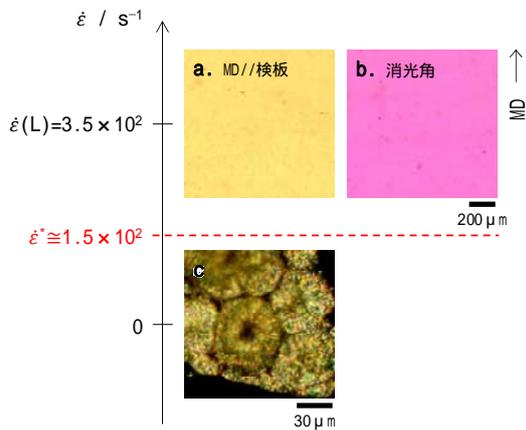


図1 PETのPOM写真

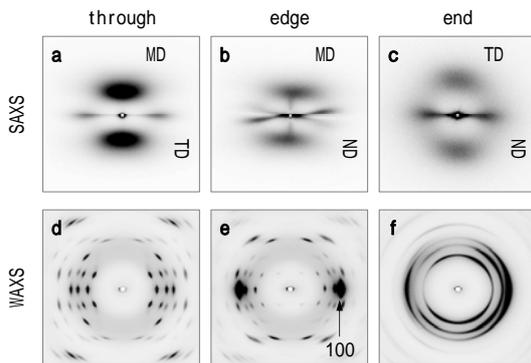


図2 PET-NOCのX線イメージ

NOCの顕微鏡的形態

典型例としてPETのPOM写真を図1に示した。 $\dot{\epsilon}(L)$ は、高分子鎖がMDに鋭く配向していた。結晶サイズは、光学顕微鏡の分解能以下であった。対して静置場($\dot{\epsilon}=0$)では、粗大な球晶が生成した。よって $\dot{\epsilon}(L)$ でNOC生成が示唆された。PENとPBTの $\dot{\epsilon}(L)$ も同様の形態を示した。

NOCのX線の構造

典型例としてPETの $\dot{\epsilon}(L)$ のSAXSとWAXSイメージを図2に示した。SAXSでは三方向で2点像が観察された。ThroughはMDに強い2点像とTDに弱い2点像が直交していた。EdgeはMDとNDから傾いた2点像を示した。EndではTDとNDに直交した弱い2点像を示した。WAXSのthroughはMDに高配向したfiberパターンを示した。Unit cell構造は三斜晶であった¹¹。EdgeもMDに高配向したfiberパターンを示した。PETでは100反射強度が著しく強かった。Endは二軸配向を示すアーク状パターンを示した。また、 $l=1$ の反射が層線から上下に外れていることから、十分高温でアニールしたときのみ現れる、高分子鎖がMDから数° tiltした高秩序度の構造になっていることがわかった¹¹。PENとPBTの

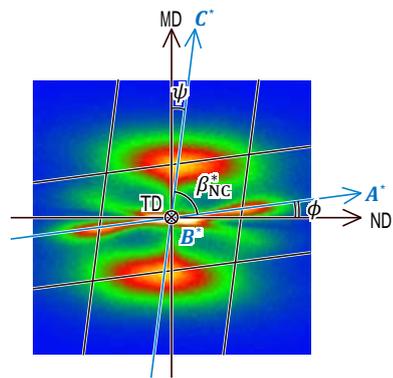


図3 PET-NOCの構造解析

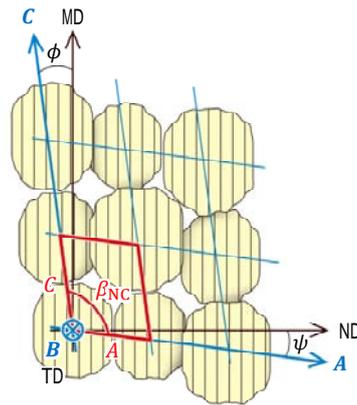


図4 ポリエステル NOCの構造

$\dot{\epsilon}(L)$ のSAXSとWAXSパターンも、同様の結果を示した。

NOCの構造解析

SAXSの2点像は、ポリエステル nano crystal (NC) が単結晶的に配列した三次元(3D)格子による回折の一次ピークであった。格子形は図1bから単斜晶であった。“Unique axis”はTDである¹²。図3にPETの解析例を示す。NCの逆格子ベクトルを A^* , B^* , C^* とする。Unique axisは $B^* // B$ である。ここで、NCの格子ベクトルを A , B , C とした(図4)。図3から得た2点像の、MDからの傾き、NDからの傾き、2点像間の角度(β_{NC}^*)、および図4の A と C のなす角(β_{NC})を表2に示した。ここで、 ψ は時計回りを正とした。 $\beta_{NC}^* \equiv 12 - \psi$ (1)、 $\beta_{NC} \equiv 12 - \beta_{NC}^*$ (2)である。またNCの格子定数(A , B , C)を $A \approx 2 / q(100)$, $B \approx 2 / q(010)$, $C \approx 2 / q(001)$ (3)から得た。 q は散乱ベクトルである。WAXSからポリエステルのNOCは高結晶性だったので、NCのサイズ(d)は $d_A \approx A$, $d_B \approx B$, $d_C \approx C$ (4)と近似して得た(表2)。図4にポリエステルに特有なNOCの3D構造の模式図を示す。NCが単斜晶の格子に単結晶的に配列していることがわかった。NCの構造は、WAXSから最安定相で、高分子鎖が第一次近似

NOC試料	解析パラメーター				格子定数			NCサイズ		
	/deg.	/deg.	β_{NC}^* /deg.	β_{NC} /deg.	A / nm	B / nm	C / nm	d_A / nm	d_B / nm	d_C / nm
PET	7.2	-7.5	75.3	104.7	17	14	21	17	14	21
PEN	3.6	-5.1	81.3	98.7	20	18	26	20	18	26
PBT	6.8	-9.5	73.7	106.3	17	16	18	18	16	18

表2 ポリエステル NOCの格子定数とNCサイズ

として MD に沿って高配向していることがわかった。

ポリエステルの NOC 生成メカニズム

圧延前の過冷却融液中では、高分子鎖はランダムコイルの形態である。過冷却融液が $\dot{\epsilon}$ (L) で圧延伸長されると、絡み合い点間で局所的に高分子鎖が伸長して配向融液になり¹³、ベンゼン環は流体力学的効果によりロール面に平行になる¹⁴。平行なベンゼン環は、核の前駆体である“embryo”になるので、核生成が加速し、エントロピー緩和等に打ち克って NOC になったと考えられる。よって、ベンゼン環の配向が構造形成を支配した結果、NOC が 3D 構造を示したのである。

(2) ポリアミド

NOC の顕微鏡的形態

試料の through の POM 観察から高分子鎖が MD に配向していた。結晶サイズは光学顕微鏡の分解能以下だった。よって、NOC 生成が示唆された。

NOC の X 線の構造

試料の SAXS パターンは、through と edge では MD に配向した 2 点像だった (図 5a, b)。よって、NOC 生成が検証できた。しかし、end では ND に配向した 2 点像が観察された (図 5c)。よって、NC が MD と ND の二方向に二重配向していた。MD、ND の NC のサイズ (d_{MD} 、 d_{ND}) は、 $d_{MD} \cong d_{ND} \cong 11 \text{ nm}$ (5) だった。WAXS から、NOC は最安定相であった。

ポリアミドの NOC 生成メカニズム

本研究では、ND 配向の H-bond による説明を提案する。Bernal は 1933 年に liquid water 中で“H-bond cluster”が生成消滅していることを示した¹⁵。Matsumoto らは liquid water 中の H-bond cluster が、過冷却度 (ΔT) の増大とともに発達することを示した¹⁶。ここで、 $T = T_m^0 - T_c$ (6) である。PA66 の融液においても、H-bond cluster が生成消滅しているであろう。PA の 晶には、H-bond の面内数密度 (ν_H) が最大 ($\nu_H^{\max} = \nu_H \cong 5/\text{本 nm}^{-2}$) である (001) に平行な“平板状 H-bond 面 (以下 H-bond 面という)”が存在する¹⁷。高分子鎖は H-bond 面を貫通している¹⁷。貫通角度は unit cell の θ で決まるが、第 0 近似では垂直と見做せる¹⁷。PA66 の融液中で優勢な H-bond cluster は、(001) の H-bond 面が微細化した平板状であろう。ロールで圧延伸長した場合、H-bond cluster 面は平板状なので、流体力学的効果により、ロール面に平行配列する¹⁴。ただし、融液中では熱揺らぎのために H-bond cluster 面や貫通高分子鎖の角度はかなり揺らいでいる。よって、H-bond cluster 面の

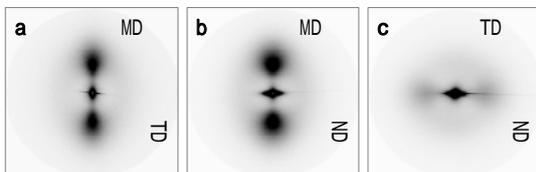


図 5 PA-NOC の SAXS パターン

法線ベクトルと貫通高分子鎖は (第 0 近似として) ND に配向する。配向した H-bond cluster と貫通高分子鎖は embryo と見做せるので、核生成が加速されて、ND 配向した NOC が生成するのである。

(3) フッ素系

X 線の構造

PVDF、P(VDF/TrFE)、iPP の SAXS と WAXS パターンが、 $\dot{\epsilon} > \dot{\epsilon}^*$ で、等方的なパターンから NOC に特有な 2 点像と配向パターンに一変した (図 6, 7)。よって、 $\dot{\epsilon} > \dot{\epsilon}^*$ で NOC が普遍的に生成することがわかった。WAXS から NOC は最安定相であった。

$\dot{\epsilon}^*$ の滑り拡散依存性

三物質の $\dot{\epsilon}^*$ vs. 滑り拡散係数 (D_{slid}) のプロットを図 8 に示す。ここで D_{slid} は、結晶相内で高分子鎖が主鎖方向に滑り易いほど大きい¹⁸。これより、滑り拡散が容易なほど NOC 生成が容易になることがわかった。

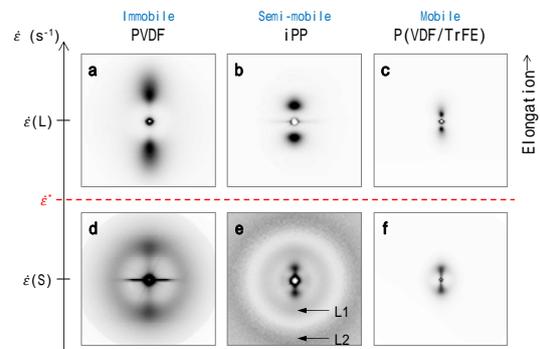


図 6 フッ素系の SAXS パターン

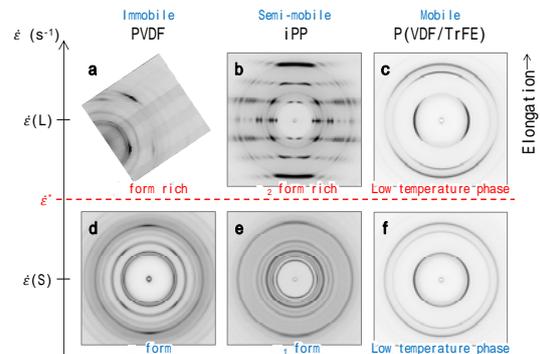


図 7 フッ素系の WAXS パターン

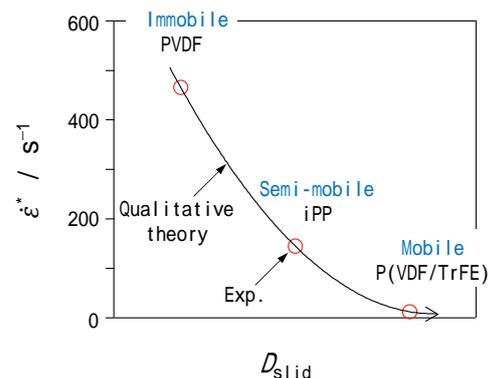


図 8 $\dot{\epsilon}^*$ vs. D_{slid}

試料	ポリエステル			ポリアミド	フッ素系			
	PET	PEN	PBT	PA66	PVDF	P(VDF/TrFE)		
NOC	T_h /	MD	281	309	241	278	176	142
		TD	282	309	244	282	176	130
	T_m /		285	309	245	282	181	148
従来品	T_m (DSC) /		253	268	223	258	173	150

T_m (DSC) : 示差走査熱量測定(Differential scanning calorimetry; DSC)で測定した T_m

伸びきり鎖結晶なので、 T_m^0

表3 NOC と従来品の耐熱性と融点

(4)NOC の物性

全物質の NOC は最安定相で、以下に示すように高性能を示した。

高耐熱性

全物質の NOC は、昇温とともにサイズと形態が T_m 直下まで変化しなかった。典型例として、PET の T_m の温度 (T) 変化を図 9 に示す。PET-NOC は $T_h \cong 281$ 、 $T_m \cong 286$ で高耐熱性を示した。その他試料の NOC の結果を表 3 に示す。すべての試料において、NOC の T_h は T_m 直下で T_m^0 に近く、高耐熱性を示した。比較として、各物質における従来品の耐熱性も表 3 に示した。

高強度

典型例として PET-NOC の stress-strain (S-S) 曲線を図 10 に示す。 $\sigma_{max} \cong 279$ MPa、 $E_t \cong 5.4$ GPa と高強度を示した。iPP の場合と同様に、NOC はネッキングと塑性変形を示さなかった²。

高性能の原因

NOC 化すると高耐熱性と高強度が両立した。その理由は、NOC が配向融液からの均一核生成により結晶化するために³、高結晶性で、NOC の構造・形態内に歪みが発生・蓄積されないからである。

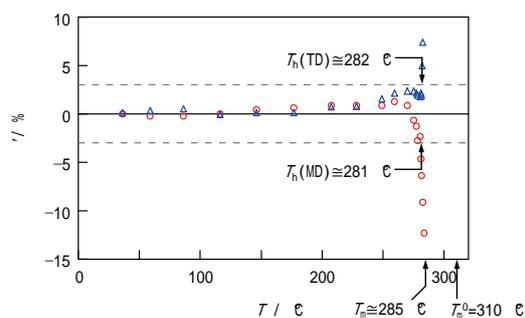


図9 PET-NOC の耐熱性

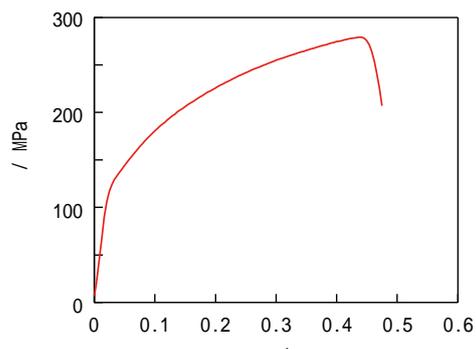


図10 PET-NOC の S-S 曲線

(5)今後の展望

フッ素系の P(VDF/TrFE) のように高分子鎖が結晶相内で滑り拡散容易な場合には、 ϵ^* が小さく実用化が容易であるので、高性能高分子として実用化できる見通しがたった。現在実用化の取り組みを企業と進めている。

<引用文献>

- McHugh, J. A., J. Appl. Polym. Sci., vol.19, 1975, 125-140.
- Okada, K. et al. Polym. J., vol.42, 2010, 464-473.
- Okada, K. et al. Polym. J., vol.45, 2013, 70-78.
- Fakirov, S. et al. Polymer, vol.18, 1977, 1121-1129.
- Konishi, T. et al. Phys. Rev. B, vol.84, 2011, 132102-1 - 132102-4.
- Cheng, S. Z. D. and Wunderlich, B. Macromol., vol.21(3), 1988, 789-797.
- James, N. R., Ramesh, B. C. and Sivaram, S. Intern. J. Polymeric Mater., vol.50, 2001, 335-344.
- Lee, S. S. and Phillips, P. J. Euro. Polymer J., vol.43, 2007, 1933-1951.
- Koga, K., Nakano, N., Hattori, T. and Ohigashi, H. J. Appl. Phys., Vol.67(2), 1990, 965-974.
- Yamada, K. et al. J. Macromol. Sci. Phys., Vol.B42, 2003, 733-752.
- Asano, T. and Seto, T. Polymer J., vol.5, 1973, 72-85.
- International tables for crystallography, Vol.A, (ed. Hahn, T.) pp.106-107 (Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 1996).
- McHugh, J. A. J. Appl. Polymer Sci., Vol.19, 1975, 125-140.
- 巽友正, 培風館, 流体力学, 1982, p.171.
- Bernal, J. D. and Fowler, R. H. J. Chem. Phys., vol.1, 1933, 515-548.
- Matsumoto, M. et al. Phys. Rev. Letters, vol.115, 2015, 197801-1 - 197801-5.
- Bunn, C. W. and Garner, E. V. Proc. Royal Soc. London, vol.A(189), 1947, 39-68.
- Hikosaka, M. Polymer, vol.28, 1987, 1257-1264.

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 3 件)

彦坂 正道、岡田 聖香、高分子の伸長結晶化によるナノ配向結晶生成と高性能化、成形加工、査読有、26 巻、2014、240 - 246
<http://id.ndl.go.jp/bib/025568846>

[学会発表](計 16 件)

彦坂 正道、PA66 の伸長結晶化による nano oriented crystals (NOCs)生成、第 66 回高分子年次大会、2017 年 5 月 30 日、幕張メッセ (千葉県・千葉市)

岡田 聖香、PBT の伸長結晶化におけるナノ配向結晶生成の検証、第 66 回高分子年次大会、2017 年 5 月 30 日、幕張メッセ (千葉県・千葉市)

彦坂 正道、伸長結晶化による PET と PEN のナノ配向結晶 (Nano-oriented crystals, NOC)生成と高性能化、第 65 回高分子討論会、2016 年 9 月 16 日、神奈川大学 横浜キャンパス (神奈川県・横浜市)

彦坂 正道、伸長結晶化による PEN のナノ配向結晶生成、第 65 回高分子年次大会、2016 年 5 月 25 日、神戸国際会議場 (兵庫県・神戸市)

彦坂 正道、Nano-oriented crystals (NOCs) of PET in elongational crystallization、Pacifichem2015、2015 年 12 月 20 日、Hawaii (USA)

岡田 聖香、PET の伸長結晶化とナノ配向結晶の三次元的構造・形態の X 線的解明、第 64 回高分子討論会、2015 年 9 月 15 日、東北大学 川内キャンパス (宮城県・仙台市)

彦坂 正道、高分子の伸長結晶化で発見した“ナノ配向結晶(NOC)”の高耐熱性と高強度、第 64 回高分子討論会、2015 年 9 月 15 日、東北大学 川内キャンパス (宮城県・仙台市)

彦坂 正道、Elongational crystallization of PET from the melt、結晶成長国際シンポジウム、2014 年 10 月 3 日、メルパルク京都 (京都府・京都市)

[産業財産権]

出願状況 (計 8 件)

名称：高耐熱性ポリエステルシート
発明者：彦坂 正道、岡田 聖香、田中 良敬
権利者：広島大学、帝人デュポンフィルム株式会社
種類：特許
番号：EPC、15837584.0
出願年月日：平成 29 年 3 月 10 日
国内外の別：外国

名称：高耐熱性ポリエステルシート
発明者：彦坂 正道、岡田 聖香、田中 良敬
権利者：広島大学、帝人デュポンフィルム株式会社
種類：特許
番号：アメリカ、15/507,807
出願年月日：平成 29 年 3 月 1 日
国内外の別：外国

名称：高耐熱性ポリエチレンナフタレートシート
発明者：彦坂 正道、岡田 聖香、田中 良敬
権利者：広島大学、帝人株式会社
種類：特許
番号：国際 PCT/JP2017/005570
出願年月日：平成 29 年 2 月 15 日
国内外の別：外国

名称：高耐熱性ポリエステルシート
発明者：彦坂 正道、岡田 聖香、田中 良敬
権利者：広島大学、帝人デュポンフィルム株式会社
種類：特許
番号：国際 PCT/JP2015/073756
出願年月日：平成 27 年 8 月 24 日
国内外の別：外国

6. 研究組織

(1)研究代表者

彦坂 正道 (HIKOSAKA, Masamichi)
広島大学・大学院総合科学研究科・名誉教授
研究者番号：60087103

(2)連携研究者

岡田 聖香 (OKADA, Kiyoka)
広島大学・総合科学研究科・特任准教授
研究者番号：70618967