

研究紹介 高分子結晶化と高次構造形成機構の精密解析と制御

A04 班 金谷利治

表記タイトルで平成18年度の高分子学会賞を受賞させていただいた。内容は高分子の高次構造形成機構とその制御に関するものである。ここでは我々の研究の特徴について少し述べさせていただき、最近の成果である流動場での高分子の結晶化についてその概略を紹介させていただく。

高分子は大きく結晶性高分子と非晶性高分子に分類でき、ともに材料として特性があり重要である。結晶性高分子の場合は結晶の構造およびその高次構造が物性に大きく影響を及ぼすことが知られているが、非晶性高分子においても、透明性の制御などでは非晶中の構造が大きな問題となる。そのため高分子構造形成の研究は、学問的にも工業的にも多くなされてきたが、結晶性高分子と非晶性高分子についての研究の流れはあまり交わることがなかった。我々は高分子結晶化過程の研究を行うと同時に非晶構造やガラス転移の問題

についても同時に研究を進めてきた。その結果、非晶高分子にもある種の構造が存在することを示すと同時に、結晶化過程においても結晶核生成以前において非晶構造中に構造形成があり、それが最終的な高次構造を大きく支配していることを見いだした。これは、「非平衡中間相」を経由する新たな結晶化機構研究領域を開拓するものとして受賞につながった。受賞の対象になった業績の一つである「流動場における高分子結晶化機構」の内容を以下に簡単に紹介する。

流動場で高分子を結晶化させると「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。伸張鎖からなるシシと折畳み鎖結晶ラメラからなるケバブからなると考えられている。この構造は高強度・高弾性率繊維の構造的起源と考えられており、古くから多くの研究がある。本研究の1つの特徴は、光散乱、放射光施設を利用した小角・広角 X 線散乱、広角・小角中性子散乱などのいわゆる量子ビームを用い（図1 上段）、広い空間スケールでその生成過程を精査したことである。その結果の一例を図2に示した。ここで明らかになったことは、シシ構造生成には臨界のせん断速度が存在し、それが高分子鎖の緩和過

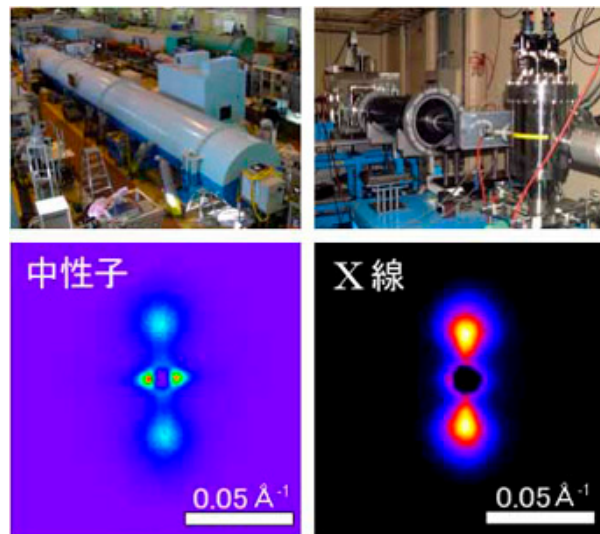


図1. 本研究に用いた東大物性研小角中性子散乱装置 SANS-U と SPring-8 の BL45XU に設置された小角 X 線散乱装置（上段）。ポリエチレン D/H ブレンド延伸物の 2 次元散乱パターン（下段）。

程と結晶化速度の兼ね合いで決まることである。高分子量成分の添加効果の実験や重水素化ラベル法を用いた小角中性子散乱法によるシシケバブ構造解析 (図 2 下段、図 3) を進めることにより、シシ生成にはまず高分子量成分の絡み合い網目が伸長しシシ前駆体 (非平衡中間相) を形成することが必要であり、そのなかに幾本かの伸張鎖結晶すなわちシシが成長をすることを示した。これらの研究を通して、シシケバブ生成の機構解明が著しく進んだ。しかし、幾つかの未解決問題が残り、最終的な構造制御には至っていない。例えば、せん断流動を印加すると、その直後鎖は伸長するがすぐに緩和するように見える (図 2 上段)。しかし、シシ前駆体が出現するときには明らかに配向構造を示している。なぜ、一度緩和したように見えるものが、配向構造として現れるのかは全くの謎である。この問題を始め、本特定領域研究のなかでさらなる研究を進め、シシケバブ構造制御の道を開拓していくつもりである。

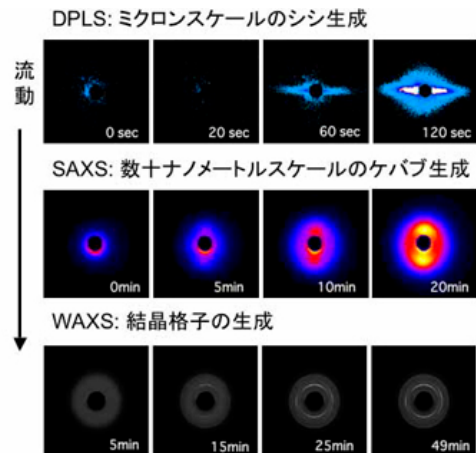


図 2。量子ビームで見るポリプロピレンのシシケバブ構造生成過程。偏光解消光散乱 (DPLS) によるシシの生成過程 (上段)、小角 X 線散乱 (SAXS) によるケバブの生成過程 (中段)、広角 X 線散乱 (WAXS) による結晶格子の生成過程 (下段)。

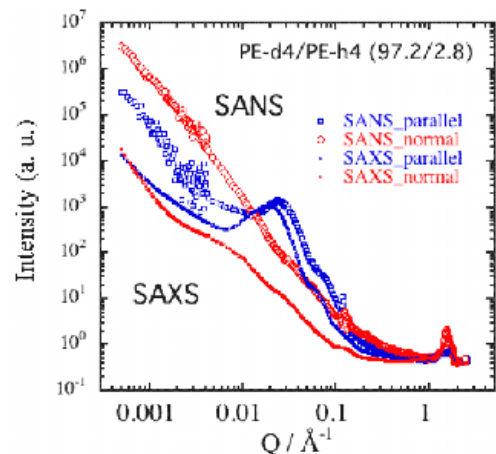


図 3。種々の散乱装置を用いて測定したポリエチレン D/H ブレンド延伸物の広い波数空間での中性子および X 線散乱曲線。