

京都大学教育研究振興財団助成事業
成 果 報 告 書

平成28年 1月 6日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団
会 長 辻 井 昭 雄 様

所属部局・研究科 化学研究所

職 名・学 年 准 教 授

氏 名 登 阪 雅 聡

助成の種類	平成 27 年度 ・ 研究者交流支援 ・ 国際研究集会発表助成／一般		
研究集会名	環太平洋国際化学会議2015		
発表題目	架橋天然ゴム伸長結晶化のキネティクス		
開催場所	米国合衆国・ハワイ州・ホノルル・ハワイコンベンションセンター		
渡航期間	平成 27年 12月 17日 ～ 平成 27年 12月 22日		
成果の概要	タイトルは「成果の概要／報告者名」として、A4版2000字程度・和文で作成し、添付して下さい。「成果の概要」以外に添付する資料 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> 有()		
会計報告	交付を受けた助成金額	250,000円	
	使用した助成金額	250,000円	
	返納すべき助成金額	0円	
	助成金の使途内訳	航空券＋宿泊費	152,604円
		国内交通費	3,100円
		空港⇄ホテル 往復シャトル料金 (29.41ドル)	3,625円
参加登録費 (725ドル)		88,916円	
ESTA手数料 (14ドル)		1,755円	
当財団の助成について	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。) 助成金を頂き、感謝しております。おかげで大変助かりました。早めに採択を決定していただいたおかげで安い旅行プランを見つけることが出来、助成金額の範囲内で収めることが出来ました。		

成果の概要

京都大学 化学研究所

登阪雅聡

今回、報告者は本助成を受けて、平成 27 年 12 月 15 日～20 日にかけて米国・ホノルルで開催された環太平洋国際化学会議 2015 (The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies: Pacifichem2015) に参加し、「高分子結晶化におけるフロンティア (New Frontiers in Polymer Crystallization)」と題されたセッションにおいて、配向した高分子の結晶化に関する招待講演を行った。また、その他のセッションにも参加し、高分子科学全般に関する最新の知見を得た。以下に、本会議参加の概要について報告する。

【本研究集会の概要】

環太平洋国際化学会議は参加国数約 70、参加者数 1 万人を超える大規模なイベントであり、そのテーマは太平洋沿岸にまたがった科学者のネットワークを構築することである。この会議は多数のセッションから構成されている。報告者が講演を行ったセッションでは、議題として「機能性材料」、「分子シミュレーション」、「ブロックコポリマーの自己組織化」、「表面・界面に誘起される結晶化」、「薄膜と空間的制限」、「剛直高分子とコポリマー」、「速度論」、「形態学と中間相」、「グリーンポリマー」、「延伸・流動に誘起される結晶化」が取り上げられ、三日間にわたって 41 件の口頭発表と 31 件のポスター発表が行われた。

【研究発表の内容】

報告者は「架橋天然ゴム伸長結晶化のキネティクス (Kinetics of strain-induced crystallization in cross-linked natural rubber)」というタイトルで口頭発表を行った。

高分子の成形加工においては、流動や延伸によって分子に配向が与えられる事により、結晶化が加速する。また、結晶化する際の配向の程度によって、製品の物性は大きく変化する。従って、配向した高分子の結晶化を理解する事は大変重要であるが、複雑な現象であるためまだ多くの謎が残されている。実験的には、核生成の段階が大きく加速されるため結晶化が促進するのだと明らかになっている。また、「シシケバブ構造」と呼ばれる特殊な構造が出現することも知られている。一方、配向の理論的取扱いとしては、分子鎖の変形によりエントロピーの低下する効果のみが考えられている。しかし、上述の実験的に得られた特徴とは関係づけられておらず、理論と実験の定量的な比較も困難さが伴うため十分に行われていない。そこで報告者はゴム弾性の理論を応用し、高分子ネットワークの変形によるエントロピー変化を応力歪み

曲線から算出する事を着想した。こうして、配向が結晶化に及ぼす効果について、理論と実験の定量的な比較を行った。

実験には架橋密度が異なる数種類の天然ゴムを用い、瞬間的に変形した後の結晶化挙動を放射光 X 線回折による高速時分割測定で追跡した。その結果、結晶化速度は架橋密度にほとんど依存しておらず、試料の延伸倍率（配向の程度）に応じて直線的に増加することが明らかとなった。また、結晶化が進行しても平均の結晶サイズが変化しない事から、結晶化速度と核生成速度は比例関係にあると考えられた。

そこで、変形によるエントロピー変化を考慮し、核生成速度と延伸倍率の関係を理論的に算出した。その際、高分子では一般的な「分子鎖の折り畳み」を持つ結晶について得られた熱力学的パラメータを用いると、実験結果とは異なり、架橋密度や延伸倍率へ極めて強く依存して核生成速度が変化するという結果となった。こうした食い違いが起こる原因は、変形によるエントロピー変化を考慮しても、なお核生成の活性化エネルギーが 2～3 桁も kT (k : ボルツマン定数、 T : 絶対温度) より大きく見積もられるためであった。活性化エネルギーが kT と同程度でなければ結晶化自体起こらないため、実際には他の要因によって活性化エネルギーが下がっているはずである。この事から考えられるのは、配向することにより分子鎖が折り畳まないまま束状の結晶核（バンドル核）を形成し、熱力学的パラメータである表面自由エネルギーが用いた値より低くなっていることである。その効果を実験結果から見積もったところ、エントロピー変化よりもはるかに大きく、結晶化の支配要因である事が明らかになった。表面自由エネルギーの低いバンドル核が結晶化を加速するというのは、配向した高分子の結晶化に関する新しい概念であり、配向により核生成が加速される事や、「シシケバブ構造」が出現する事とも関係づけられる。