

京都大学教育研究振興財団助成事業
成 果 報 告 書

令和元年 7月 2日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団

会 長 藤 洋 作 様

所 属 部 局 京都大学大学院 人間・環境学研究科

職 名 助教

氏 名 小西隆士

助 成 の 種 類	平成30年度 ・ 研究活動推進助成			
申請時の科研費 研究 課 題 名	深い過冷却度での高分子結晶化機構についての研究			
上記以外で助成金 を 充 当 した 研 究 内 容				
助成金充当に関 わる共同研究者	(所属・職名・氏名) なし			
発表学会文献等	(この研究成果を発表した学会・文献等) 【学会】第67回高分子学会年次大会、日本物理学会秋季大会、日本物理学会年次大会、APS March Meeting 2019 【論文】Physical Review Materials			
成 果 の 概 要	研究内容・研究成果・今後の見通しなどについて、簡略に、A4版・和文で作成し、 添付して下さい。(タイトルは「成果の概要／報告者名」)			
会 計 報 告	交付を受けた助成金額	1,000,000 円		
	使用した助成金額	1,000,000 円		
	返納すべき助成金額	0 円		
	助成金の使途内訳	費 目	金 額	
		物品	248,224 円	
		旅費	494,922 円	
謝金		0 円		
その他		256,854 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。) 御財団の助成のおかげで、研究を滞ることなく進めることができました。また、研究成果を 国際学会で発表することもでき、研究者との交流も深めることができました。大変感謝して おります。			

成果の概要／小西隆士

【研究内容】

高分子結晶は結晶部分と非晶部分が複雑に交じり合った高次構造をもつ。高分子結晶化機構は、熔融状態から臨界サイズを越える結晶核が形成し、その結晶核から二次核生成・成長シラメラを形成すると考えられ[1]、これが標準モデルとなっている。しかし、深い過冷却度の場合では、結晶化誘導期において密度揺らぎの存在が報告されている[2-4]。最近、結晶性ポリエステルであるポリトリメチレンテレフタレート (PTT) のガラス状態からの結晶化において強い密度ゆらぎの存在が報告された[5]。そこで、本研究では PTT のガラス転移温度付近でのメルトからの結晶化過程を小角 X 線散乱 (SAXS) 測定により詳細に調べた。さらに、シンジオタクチックポリプロピレン (sPP) を用いたガラス転移温度付近での結晶化過程の実験も行った。

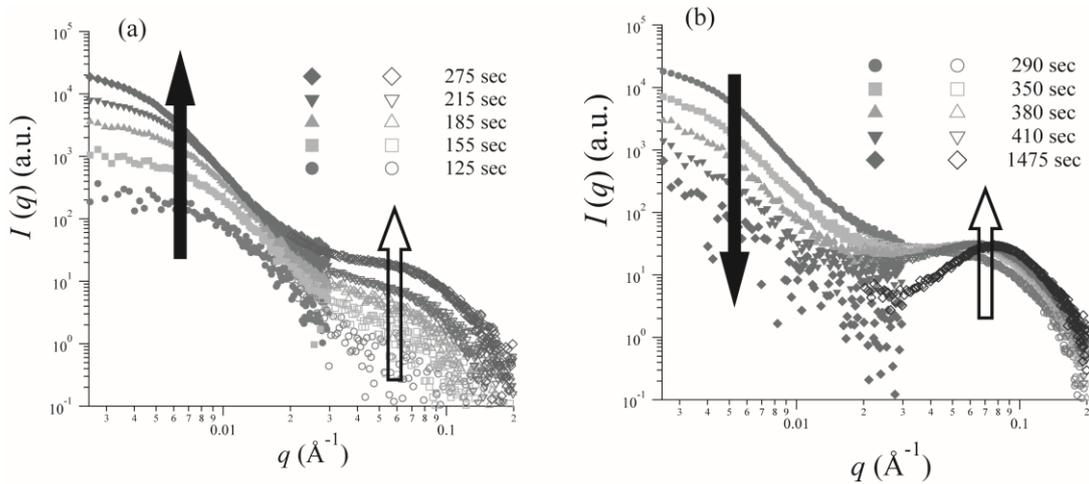


図 1. PTT の 60 °C でのメルト結晶化過程における SAXS 曲線の時間変化。(a) 280 秒まで。(b) 280 秒以降。

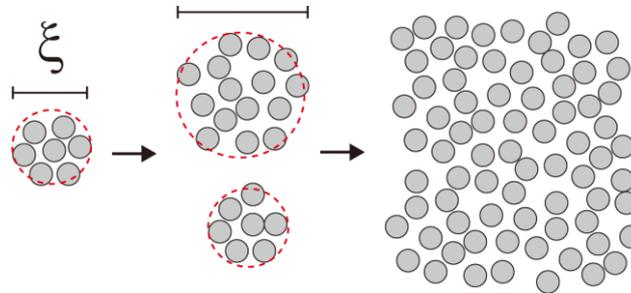


図 2. ノジュール凝集による結晶化過程のイメージ。

【研究結果】

PTT における結晶化温度 60 °Cでのメルト結晶化過程の SAXS 測定結果を図 1 に示す。図 1 より結晶化過程において、小角側の SAXS 散乱強度（黒矢印）が増大(a)した後減少(b)していることがわかる。一方、広角側の散乱強度（白矢印）は単調増加を示している。これらの散乱強度の定量的な解析により、PTT の結晶化過程は、数 nm サイズの粒状結晶（ノジュール）構造が数十 nm サイズの凝集体領域を形成しながら試料全体に広がっていく過程（図 2）であることを明らかにした[6]。つまり、結晶化初期に観測された小角側の強い密度揺らぎはノジュールによる凝集領域の空間相関である。

この小角側の散乱強度の時間変化について、関本によって提出された均一核生成・成長（HNG）過程の理論[7]による解析により、ノジュールの凝集領域は HNG 過程で起こることがわかった。

さらに、シンジオタクチックポリプロピレン（sPP）についても、ガラス転移温度付近でのメルト結晶化過程を SAXS 測定により詳細に調べた。すると PTT と同様の密度揺らぎが起こっていることを発見した。その詳細なキネティクスについては現在検討中である。

【今後の見通し】

これらの成果はノジュール凝集過程が過冷却度の大きい高分子結晶化過程で起こっていることを示すもので、非常に重要な結果である。しかし、ノジュール結晶の凝集領域形成の原因についてはまだ明らかになっていない。今後の研究により明らかにしていきたい。

[1] J. I. Lauritzen, Jr. and J. D. Hoffman, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1680 (1959).

[2] K. Kaji et al., *Adv. Polym. Sci.*, **191**, 187 (2005).

[3] P. D. Olmsted et al., *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 373 (1988).

[4] R. H. Gee et al., *Nature Materials*, **5**, 39 (2006)

[5] W. T. Chuang et al., *Macromolecules*, **44**, 1140 (2011).

[6] T. Konishi, et al., *Phys. Rev. Materials*, **2**, 105602 (2018).

[7] K. Sekimoto, *Physica A*, **135**, 328 (1986).