X線と中性子をプローブとした結晶性ポリプロピレンの外場下での変形挙動の研究

住友化学(株)石油化学品研究所 野末佳伸

Yoshinobu NOZUE: Deformation Behavior of Isotactic Polypropylene Under External Force Field Investigated by X-ray and Neutron Scattering Techniques

The understanding of crystal and chain structure evolution during the processing is one of the most essential information for the design of polymer with better processability and physical properties. For this purpose, X-ray and neutron scatterings are very powerful tools. In this paper, focusing on the deformation behavior of isotactic polypropylene (iPP) under external field, we introduce 1) application of microbeam SAXS-WAXS to the observation of iPP spherulite deformation process and 2) application of SANS for clarifying the role of each molecular weight component (low, medium and high molecular weight component) on shish-kebab structure formation of iPP.

1. 成形加工と結晶性高分子の変形

1.1 高分子の結晶構造

人工高分子は、結晶性という観点で結晶性高分子と非晶性高分子に分類される。結晶性高分子を溶融状態から過冷却して結晶化させると、結晶化の最初期に熱的に安定な核を生成して、核から三次元的に結晶が成長し、球状の結晶組織(球晶と呼ばれる)を形成する。ただし、結晶性高分子が形成する構造は、いわゆる無機物質やタンパク質などの結晶とは異なり、分子のうちの一部分しか結晶化していない。すなわち、球晶の内部には、結晶部分と非晶部分が存在している。高分子は、一次元に長い分子鎖状の分子形態であるので、鎖間の絡み合いなどによって生じる分子鎖方向の運動学的なフラストレーションがあり、分子鎖方向に結晶成長できるサイズは限られてしまう。そのため、得ら

れる結晶形態は板状になり、ラメラ構造と呼ばれる。ラメラの結晶内部を見ると、通常の結晶と同様に、分子鎖が規則正しくパッキングし、単位格子が存在して周期構造を形成している(図1)。ミクロンスケールの球晶は、偏光顕微鏡などで観察できる。ラメラの周期構造は、結晶化温度・高分子種などによっても異なるが、一般的に数十~数百Å程度であり、X線小角散乱(SAXS)でその構造を観察することができる。ラメラ内部の結晶単位格子はX線広角散乱(WAXS)で観察することができる。

1.2 結晶性高分子の流動結晶化と加熱延伸

高分子からなるプラスチック製品は、世の中に広く流通しており、自動車のバンパーや内装材、包装フィルム、ディスプレイの保護フィルムや太陽電池の封止材、食品・洗剤などのボトルなど、非常に幅広い分野で使われている。これらの製品のほとんどは、原料の高分子から所望の形にするために、成形加工が施されている。結晶性高分子の場合の成形方法についておおまかに分類すると、(1)いったん結晶成分を加熱・融解させ、流動性の高い溶融状態にしてから、外場によって鋳型に流し込んだり、薄く延ばしたりして所望の形にする方法、と(2)加熱によって、結晶を残存させつつも変形しやすい状態にしてから外場を加えて試料を引き伸ばし、所望の形にする方法に分類される。

(1)の方法で成形した場合には、溶融状態の高分子に外場が加えられ、加工条件などによっては、シシケバブ構造と呼ばれる、球晶とはまったく異なる特異な構造を形成することが知られている。‘シシケバブ’と言うと、普通はトルコ料理で有名な肉の串焼きを連想される読者が多いかもしれないが、高分子のシシケバブは、まさに串焼きのよう

図1 静置場で結晶化した結晶性高分子の階層構造と、その観察手法。(Hierarchical structure of crystalline polymer grown under static field and their observation methods.)

図2 Pennings らによって初めて見出されたポリエチレンのシシケバブ構造のTEM写真。(TEM picture of shish-kebab structure of polyethylene which was discovered by Pennings.)

な変わった結晶形態であり、料理からそのまま名前をとって‘シシケバブ構造’と言われている。図2は、Pennings らが初めて発見した、シシケバブ構造の記念すべき電子顕微鏡写真であり、¹⁾シシと呼ばれる串の部分とケバブと呼ばれる串に刺さった肉の部分に対応する構造がはっきりと観察できるかと思う。このシシケバブ構造の発見以来、シシケバブ構造という不思議な結晶形態がどのようにして形成するのか、シシ部分の構造は一体どうなっているのか、また、その物性はどのようなものなのか、数多くの高分子研究者の関心を集め、これまでに精力的に研究がなされてきた。しかし、その発見から40年以上経った今でも、シシケバブ構造の形成機構は完全には理解されていない。

一方、(2)の方法で成形する場合には、球晶で構成されているシートを、結晶の融点よりも10～30℃程度低い温度まで加熱した状態で、逐次ないしは同時に2軸の延伸を行い、成形品を製造する。この成形法の場合、延伸変形の際に、球晶を構成する結晶構造が再配列していくが、球晶という三次元に等方的な構造に対して例えば1軸（ないしは2軸）方向に偏った延伸を加えると、球晶の中でも変形しやすい領域と変形しにくい領域が存在する。つまり、1つの球晶の中でも、外場に対して変形しやすい領域に応力集中が起こっているわけであるが、このような構造の弱い部分への応力集中は、球晶よりもミクロなナノスケール構造、例えばラメラ構造のレベルでの変形でも生じていることが予想される。特に、アイソタクチックポリプロピレン (iPP) でよく知られている、ラメラ構造がほぼ直角にクロスして存在しているクロスハッチ構造²⁾や、バンド球晶として知られている周期的にラメラがねじれた構造³⁾においては、ナノスケールの領域でも非常に複雑な応力の伝播が生じて、段階的に階層構造が変形していくことが予想される。しかし、局所での階層構造の変形過程の序列、すなわち応力伝播の序列を観察するのは非常に難しく、これ

まで報告されてこなかった。

本稿では、これらの未解決の課題を克服すべく、iPPを用いて筆者が進めてきた研究を紹介する。前半部分では、流動結晶化研究について、シシケバブ構造の形成機構を明らかにすべく行ってきた中性子散乱の研究から得られた知見⁴⁾を、後半部分では、加熱延伸時に生じるiPP球晶内部のクロスハッチ構造の構造変形過程をマイクロビームX線小角・広角散乱－偏光顕微鏡同時観察し、そこから見出した応力伝播の序列に関する知見⁵⁾を、それらの研究の背景も踏まえたうえで紹介していく。

2. シシケバブ構造に関する研究

2.1 シシケバブ構造形成に関連するこれまでの研究

2.1.1 シシケバブ構造の発見とその物性

シシケバブ構造に関する研究は1960年代に遡り、三橋⁶⁾とPennings らりがほぼ同時に、流動場を加えられたキシレン溶液中のポリエチレンが、シシケバブ構造の結晶を形成していることを発見したことに端を発する。その後、シシケバブ構造は、流動する溶液のような伸長場のみならず、射出成形などのようなせん断場を溶融体に印加することによるせん断結晶化によっても誘起されることがわかってきた。

さらに、シシケバブ構造を形成したポリエチレン (PE) 成形体の物性を測定した結果、非常に高い弾性率 (10 GPa) を示すことがわかり、^{7,8)}成形体は高度に配向し、結晶化度が高い構造を有していることがX線構造解析などから明らかになった。高い弾性率をもつシシケバブ構造の魅力は非常に大きい。特に、PEの結晶弾性率は鉄よりも高いことが知られており、シシケバブ構造を上手に制御して高い結晶化度・高配向度の構造を成形体内で実現すれば、鉄よりも剛性のあるプラスチックを作れる、という大きな夢につながる。その一部はすでに、超高分子量ポリエチレンによる超高強度繊維 (弾性率～100 GPa) で実現されている。¹⁰⁾

2.1.2 コイルーストレッチ転移

シシケバブ構造のシシ (串の部分) 形成に関しては、発見当初から、流動場によって高分子が伸長されることが重要であると考えられていた。1970年代にde Gennes は、ある速度以上の流動場ではコイルーストレッチ転移が起こり得ることを理論的に説明した。¹¹⁾コイルーストレッチ転移とは、ランダムコイル状態のポリマーが流動場によって伸長した状態のほうに自由エネルギーが安定化する、という考えである。粘弾性体であれば、伸長したエントロピーが低い状態で安定化するのは一見矛盾するように思えるが、いったん伸長すると、元の状態に戻るためには、伸長した分子の周囲に新たに形成される絡みあい点の摩擦抵抗 (ないしは、配向した隣接分子の粘度による摩擦抵抗) を克服しなければならない。経験的にシシケバブ構造の形成は高分子量の成分を含むと促進される、⁷⁾という知見が

得られてきたことから、シシケバブ構造のシシ形成には、緩和の遅い成分がコイルーストレッチ転移することが1つの重要な因子である、という考えが、多くの研究者に支持されてきた。

2.1.3 流動誘起結晶化のその場観察と臨界絡み合い濃度

シシケバブ構造は流動場中で形成されるため、その形成過程をその場観察することは非常に重要である。シシケバブ形成過程を観察するための手段として、複屈折や濁度、光散乱、X線散乱などが主に用いられてきた。当初は、流動をかけたままその結晶化の様子を観察していくという手法が採られた。しかし、シシケバブ構造形成には、流動による高分子の変形、緩和、シシ構造の形成、ケバブ構造の結晶化という複数の過程が存在し、構造形成の際に、互いにはかの過程に複雑に影響を与えあうため、流動をかけながら結晶化の様子を観察してもシシケバブ形成の本質を抽出するのは非常に難しい。つまり、シシケバブ形成過程を明確に理解するためには、分子の変形・シシ形成などの各過程を巧みに分離するモデル実験が必要となってくる。

Janeschitz-Krieglらは、それらを分離する方法として、ごく短時間の流動（パルス状のせん断）を印加し、その後の構造形成の様子を観察するという方法を見出した。^{12),13)} 彼らは、パルス状せん断印加後の構造形成を複屈折変化で観察し、その結果、シシケバブ構造形成の際には、流動場に誘起された高分子の変形によって、針状の結晶前駆体（thread-like precursor）が形成されることが明らかになってきた。

関とKornfieldらは最近、パルスせん断を印加する方法で複屈折・濁度変化のその場観察などを行い、非常に重要な新しいシシケバブ構造形成の概念を提案した。¹⁴⁾ 彼らは、分子量約20万のiPPに対して、分子量約100万の超高分子量iPPを添加した試料を複数の添加濃度で用意し、せん断誘起結晶化過程における複屈折・濁度変化の測定を行った。すると、ある臨界濃度以上の超高分子量成分を添加すると、射出成形体中のシシケバブ形成が急激に加速した。その超高分子量成分の臨界添加濃度は、de Gennesによって提起された、溶液中で超高分子量成分のランダムコイル鎖が互いに重なり合い始める臨界濃度（ c^* ）とほぼ同等であったことから、高分子量成分同士が熔融状態で互いに重なり合い始めると、協同的にネットワークを形成してシシケバブ構造形成を促進するのだ、という考え方が受け入れられるようになってきた。^{15),16)}

2.2 シシケバブ構造における各分子量成分の存在状態の解明（中性子散乱実験）

2.2.1 実験の目的

これまでの検討で、超高分子量成分がある一定量以上添加されないとシシケバブ形成が活性化されないこと、せん断速度の臨界値があることなどの知見から、多くの研究者は、シシケバブのシシ部分は、コイルーストレッチ転移し

た超高分子量成分が凝集して形成すると考えるようになってきた。そこで筆者らは、重水素でラベルされた高分子を用いた中性子散乱法を駆使することによって、シシの構成成分が、実際に超高分子量だけから形成されているのかを確認する実験を行った。^{4),17)}

2.2.2 実験法

われわれはまず、分子量150万程度の（超）高分子量成分、分子量20万程度の中分子量成分、分子量3万程度の低分子量成分のiPPのD体とH体を重合した。中性子散乱用試料として、H体6gに対して高分子量、中分子量、低分子量のいずれかのD体を1gブレンドし、各分子量成分をラベルした試料を得た。高分子量成分を1gラベルした試料をLong-D、同様に中分子量成分をラベルした試料をMedium-D、低分子量をラベルしたものをShort-Dと呼ぶことにする。いずれの試料も、高分子量：中分子量：低分子量＝2：4：1の比率で、各分子量成分のポリマーをブレンドしている。（各試料の構造は表1を参照）。混合は熱キシレン溶液で混合し、再沈回収して混合ブレンドを得た。D体ポリマーとH体ポリマーを混合すると高分子の種類によっては相分離を誘発するが、iPPでは、分子量150万でもD体とH体が相溶することが知られており、本検討の試料でも初期状態は完全に混合した状態であることが、われわれの実験で測定した中性子散乱のプロファイルからも確認されている。

これらのD体ラベル試料をカリフォルニア工科大学のKornfield教授が開発した小型射出成形機¹⁸⁾で成形することで、シシケバブ構造を有する成形体を得た（図3）。成形体は、215℃で試料を10分間保持することで完全な熔融状態とした後、190℃に保持された金型に約0.7 MPaの射出圧で樹脂を流し込み、その後金型温度を140℃まで冷却して等温結晶化させて加工した。この実験で最も重要なことの1つは、D体ラベルすることが成形体の構造形成・最終的な形態に影響を与えないことである。成形体の構造形成に関しては、その過程を複屈折・濁度の変化でモニタリングし、いずれの試料も同等の構造形成過程を経ている

表1 各重水素含有試料および、試料内に含まれる重水素置換した成分の重量平均分子量と分子量分布、(Weight-average molecular weight mass (M_w) and polydispersity (M_w/M_n) of the deuteriumlabeled fraction and of the blend as a whole. Each blend contains 13 weight % labeled chains.)

	Deuterium-labeled species		Blend	
	M_w (kg/mol)	M_w/M_n	M_w (kg/mol)	M_w/M_n
Short-D	41	2.4	467	8.3
Medium-D	197	3.2	486	7.9
Long-D	1781	3.1	557	8.6

図3 成形試料断面の偏光顕微鏡像(左)と、せん断層部分の透過電子顕微鏡(TEM)像(右). TEM像からはシシケバブ構造を明確に観察できる. いずれの成形試料でも, 同等の構造が観察された. ((left) Polarized optical microscope image of cross section of a molded sample under pulsed shear. (right) TEM picture of sheared layer in the molded sample. Shish-kebab morphology is clearly observed. In any of three deuterated samples, similar morphology was observed.)

ことを確認している. さらに, 成形体の最終形態(結晶構造)が同等であるかを確認するために, 成形後の各サンプルのSAXS・WAXS測定を行った. その結果, ミクロンスケールからナノスケールまでの広い階層構造の範囲でLong, Medium, Short-Dのいずれの試料もほとんど完全に同じモルフォロジーを有していることが確認された.

2.2.3 実験結果と考察

Long, Medium, Short-Dの3種類のD化ラベル成形体について, まず室温で中性子小角散乱測定を行った. その結果を図4の左列に示す. 中性子散乱以外の方法ではモルフォロジーに違いが見えなかったにもかかわらず, 試料間でまったく異なった中性子の散乱パターンを示している. このことは, シシケバブ構造中における各分子量成分の存在状態の違いを明確に示している. Short-D, Medium-Dについては, 流動方向(上下方向)に沿って垂直方向に強く配向した散乱パターンのほかに, 流動方向に直交する水平方向にも強い散乱が現れているが, Long-Dでは水平方向の散乱はほとんど観察されない. 垂直方向に現れる散乱パターンはケバブとして存在するラメラ構造の周期に関連する散乱であると考えられるが, 水平方向の散乱は, 一般的に変形した分子の異方性か, 流動と直交する方向における各成分の濃度の粗密を表すと考えられる. しかし, 室温ではケバブを形成しているラメラ結晶からの散乱の寄与を含み, ポリプロピレンはシシに引き続き成長する初期のケバブであるラメラ晶(親ラメラ)からほぼ垂直に二次的にエピタキシャル成長するラメラ晶(子ラメラ)も存在すると予想されるため, 必ずしも明確な議論ができない. そこで成形試料を加熱し, シシケバブの融解過程における中性子散乱パターンの変化を測定すること

図4 Short-D(上段), Medium-D(中段), Long-D(下段)について, 室温から昇温していったときの中性子散乱像の変化.¹⁹⁾ (The changes of SANS patterns during heating in Short-D (upper), Medium-D (middle) and Long-D (bottom).)

で, シシケバブの形成過程を推測することにした. 加熱は2°C/minで行い, 中性子の露光は1分間ずつ行った. その結果をまとめたものを図4の右図に示す. 加熱によりケバブが融解していく様子が観察できる. 一方で, 水平方向の散乱については, ケバブ融解後にも, 弱いながらもShort-DとMedium-Dの両試料で観察されている. 水平方向の散乱の存在をより明確に確認するため, ケバブ融解時の散乱パターンから180°Cで完全に融解したデータを引き算する処理を行った(図5). 図5より, Short-D, Medium-Dでは明らかに水平方向にストリーク状散乱が見えるが, Long-Dでは明確な異方性がやはり観察されない. このことは, 高分子量成分は, シシ領域でもシシ以外の領域でも同じ濃度で存在することを強く示唆している. もしも, 超高分子量成分がコイルーストレッチ転移して凝集してシシを形成するならば, 超高分子量成分をD化したLong-Dで水平方向に強い異方性をもったストリーク状の散乱が観察されるはずである. 一方, Medium-D, Short-Dで観察される異方性の散乱は, どちらかの成分がシシに多く, もう片方の成分がシシに少なく含まれているか, もしくはシシ構造内部において不均一な分布を形成していることを示唆している.

この実験結果は, これまで考えられていた超高分子量がシシとなっている, とする説を完全に覆すものである. 確かに, 超高分子量成分が存在することによってシシ形成は促進するが, せん断下では分子は大きく伸長できず, 限られた幾何学的な制約の中で分子の一部が局所的な伸張をすることしかできず, 超高分子量成分が局所的な伸張変形を起こす際に, ほかの分子量成分を取り込んでシシを形成していると考えるのが自然であろうと思われる. ちなみに, 超高分子量成分の拡散速度を考えると, 超高分子量が凝集するイメージにいかにも無理があるかがわかる. シシは

図5 166 °C, 168 °Cにおいて観察された散乱パターンから溶融状態の180 °Cの散乱パターンを引き算した差分の散乱パターン.¹⁹⁾ Short-D (上段), Medium-D (中段)においてストリーク状の散乱が観察されるが, Long-D (下段)においては明確な異方性は観察されない. (The change in SANS scattering intensity between 166 ° and 180 °C (left) and between 168 ° and 180 °C (right) for each of the three deuterium-labeled blends, Short-D (upper), Medium-D (middle) and Long-D (bottom).)

1秒で数 μm 程度成長することが知られている¹⁹⁾が, 分子量20万の成分ですら, 1秒間では1 nm程度しか拡散できない.²⁰⁾ シシ形成のもとになるコイルーストレッチ転移が, 緩和が長い1つの分子が大きく伸長する形で起こるのではなく, 最も応力集中する絡み合い点(ないしは小さな結晶前駆体のようなもの)の間で部分的な転移が起きて, 連結し成長するだろう, というのが今回の実験結果から得られる結論である.

3. 加熱延伸下での結晶変形挙動に関する研究

3.1 加熱延伸下での結晶変形に関するこれまでの研究

延伸による結晶変形に関する研究について, 変形の初期過程・後期過程に分けて, これまでに進められてきた研究で明らかになってきた部分, 今もなお議論になっている部分について簡単に説明する.

変形初期における, 球晶の変形状態については, 低い延伸倍率で小変形した球晶を光学顕微鏡や電子顕微鏡により観察する方法で, 研究されてきた. Shimamuraらは, PEの球晶を冷延伸(室温)・熱延伸(100 °C)したときに, 球晶組織の中で, 先に変形する領域が異なることを見出した.²¹⁾ 冷延伸では, 球晶のうち, ラメラの面法線が延伸と垂直になっている構造部分から変形に起こっているのに対し, 熱延伸では, 球晶のうち, ラメラの面法線が延伸と平行にな

っている構造部分から変形することが示された. 一方, 変形初期におけるラメラ結晶レベルでの構造変化に関する検討については, X線や中性子を用いた通常の散乱法などでは, 球晶の全領域の構造変形を平均した情報しか得られないため, 有効な実験がほとんどされてこなかった.

変形後期に形成する変形構造に関しては, 例えばX線, 中性子散乱, 電子顕微鏡などで観察する方法で盛んに検討されていた. 大変形後のPE試料の電子顕微鏡観察から, 延伸によって十分変形した状態では, 結晶のラメラ面がジグザグになっており, 結晶のサイズがかなり小さくなっていることがわかった.²²⁾ また, 延伸大変形後のPE試料をSAXS測定すると, two bar patternと言われる, 配向しているバー状の散乱スポットが観察される.^{23), 24)} バー状の散乱スポットは, まさにラメラ面がジグザグになっていることを強く示唆する. 変形初期に球晶の内部構造が変形・降伏して配向した構造を形成した後に, 変形による結晶の微細化がどのように起こるのかということはよく理解されている.

しかし, 変形初期から降伏を経て配向構造を形成していく過程で起こっている構造変化は, 時間分割SAXS-WAXS測定といった変形時の構造変化のその場観察などが進められている^{25), 26)}にもかかわらず, 先に述べたように, X線から得られる構造情報が空間的に平均されてしまっているという理由により詳細な理解が進んでおらず, 多くの謎に包まれている部分である. また, その謎の多い球晶の降伏・配向過程で, 融解-再結晶化が起こっているとする説もあり, その妥当性がSANSなどの結果に基づいて議論されている^{27), 28)}が, これもいまだに結論が出されておらず, 熱い議論の対象になっている.

3.2 球晶の局所領域における変形挙動の観察と応力伝搬経路の解明(マイクロビームX線散乱)⁵⁾

3.2.1 実験の目的

3.1で紹介したように, 放射光X線散乱による球晶の延伸変形過程その場観察では, 球晶のすべての領域で生じる構造変形をすべて平均した散乱情報しか得ることができず, 局所での変形過程を明らかにすることができなかった. そこで筆者らは, 統計的に信頼性があり, 十分に局所での変形挙動を追跡することができる実験手法である, マイクロビームX線小角・広角散乱($\mu\text{SAXS-WAXS}$)-偏光顕微鏡同時観察法によって, 球晶中の一点における, 延伸中に生じる階層構造変化のその場観察を行い, 変形の初期に起こっているラメラ構造の変化を詳細に追跡した.

3.2.2 実験法

球晶を延伸機で変形させると, 変形に伴い球晶の位置がずれていくため, 延伸と独立に試料位置を調整する機構をもつ延伸機を設計した. また, 試料観察のための偏光顕微鏡については, 延伸機中にセットされた試料が変形される様子を明瞭に観察する必要があるため, 作動距離が4 cm

もある、特別に作動距離が長い対物レンズを顕微鏡観察に用いた。

試料は、iPP (M_w : 440,000, M_w/M_n : 4.8) を用いた。融点は 160 °C, NMR から求められるペンタッド分率 (立体規則性の指数) は 0.91 であった。この iPP を 230 °C で 5 分融解して熱プレスした後、結晶化温度 128 °C に 10 ~ 12 時間保持して等温結晶化させ、巨大球晶 (球晶直径: 約 200 ~ 300 μm) を作製した。球晶の延伸は、上記延伸機を用い、延伸温度 155 °C で、延伸速度 0.05 mm/s で延伸した。

延伸に伴って生じる高次構造の変化は、散乱強度の弱い構造秩序が低下した状態を経由するため、より輝度の高い SPring-8 の X 線源を用いた。 μSAXS -WAXS 同時測定は BL40XU で行った。BL40XU は、ハッチ内 (特に試料周り) の自由度が高い超高フラックスビームラインで、波長の広がりはあるものの、非常に強度の強い X 線を得ることができる。マイクロビームの生成は、直径 2 μm のピンホールと直径 100 μm のガードピンホールの対を、試料の上流側にセットすることで行った。このような非常に簡略なセットアップで、試料位置でのビームサイズが $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ のマイクロビーム (X 線の波長: 1 Å) が得られ、最大 1000 Å 程度の構造を小角散乱で観察できた。検出器としては、小角散乱測定にイメージインテンシファイア + CCD 型検出器²⁹⁾ を、広角散乱測定にフラットパネル検出器³⁰⁾ を用いた。

試料におけるマイクロビームの位置決めは、以下の方法を用いた。クロスした極細のワイヤ (直径 20 μm) を試料に埋め込み、試料中をマイクロビームで走査しながら散乱パターンを観察しワイヤが交差した部分で観察されることが期待される X 字型のダブルストリークが観察される場所を見つけ、大体のビーム位置を決定した。その後、X 線を一定時間以上連続して試料に照射し、試料を破壊して穴を開けることで、正確なビーム位置を決定した。

3.2.3 実験結果・考察

延伸前の球晶の局所にマイクロビーム X 線を照射して得た μSAXS -WAXS 像と光学顕微鏡像を図 6 に示す。 μSAXS は親ラメラの長周期に起因する散乱と親ラメラからエピタキシャル成長して形成した子ラメラの長周期に起因する散乱が観察されている。 μWAXS についても親ラメラ・子ラメラの両方からの散乱が観察されている。これらの観測された散乱をまず的確に対応づける必要があるが、図 7 に示すようにラメラ面の法線が延伸方向に平行な親ラメラ (以下、平行親ラメラと呼ぶ) と垂直な親ラメラ (以下、垂直親ラメラと呼ぶ)、およびそれらからエピタキシャル成長した子ラメラを考えることで、散乱の起源をすべて対応づけることができる。対応づけられたそれぞれの散乱が、変形中にどのように変化するかを追跡できれば、変形時の各構造の変化の仕方を明確に理解できる。

まず、SAXS から得られる情報である、ラメラの長周期

図 6 変形前の球晶にマイクロビームを照射したとき (偏光顕微鏡 (a) の黒丸で示した部分) の SAXS (b), WAXS (c) データ. SAXS, WAXS について黒線で示された領域ごとにセクターアベレージしてプロファイル解析を行った. (Typical dataset of POM (a), SAXS (b), and WAXS (c). In SAXS and WAXS, the boundary solid lines for sector average analyses are shown. In POM image, the position of the microbeam is shown as a dot. Definition of azimuthal angle is shown in (c).)

図 7 (延伸方向に対して面法線が) 平行な親ラメラ、垂直な親ラメラとそこから成長した子ラメラのイラストとそれらの構造に対応する SAXS・WAXS パターン. (Illustration of perpendicular and parallel parent lamellae and their daughter lamellae. The corresponding SAXS and WAXS are also shown.)

とその秩序性について解析したものを図 8 に示す。ここでは平行親ラメラと、子ラメラについて解析している。平行親ラメラは、延伸の初期で長周期が増加し、半値幅も広がっていく。しかし、横軸の 10 フレーム目近傍を境に、長周期が減少に転じ、半値幅も狭くなっていく。つまり、変形初期には、平行ラメラのラメラ面間隔は広がり、かつ秩序が低下するが、あるタイミングを境にラメラ構造が降伏し、ラメラ面の再構築が始まり秩序化が進行することを示唆する。一方、子ラメラの長周期は、延伸初期では長周期とその秩序は変化せず、親ラメラの降伏とはほぼ同時に長周期の減少と秩序の低下が生じ、最終的には検出できなくな

図8 セクター平均したSAXSから得られた、延伸変形時の親ラメラと子ラメラの長周期と半値幅の変化。(○) 親ラメラの長周期, (●) 子ラメラの長周期, (△) 親ラメラの半値幅, (▲) 子ラメラの半値幅。(Changes of long period and FWHM in parent and daughter lamellae obtained from the sector averaged SAXS profiles of iPP. (○) long periods of parent lamellae, (●) long periods of daughter lamellae, (△) FWHM of parent lamellae, (▲) FWHM of daughter lamellae.)

図10 延伸変形中の110, 040, 130の各反射の半値幅の変化。110反射については方位角90°に現れる平行及び垂直親ラメラに起因する散乱と, 180°に現れる平行親ラメラから成長した子ラメラに起因する散乱について解析を行った。(Changes of FWHM of 110, 040 and 130 reflection of iPP during hot drawing. With respect to 110 reflection, both reflections at 90° (corresponding perpendicular and parallel parent lamellae) and 180° (corresponding daughter lamellae of parallel parent lamellae) were analyzed.)

図9 延伸変形時の110 (a), 040 (b), 130 (c)の各反射の方位角分布の変化を示した鳥瞰図。5フレームごとに太線で示している。矢印は時間の進行方向を表す。(Bird's eye view of change of azimuthal distribution in (a) 110, (b) 040 and (c) 130 reflections of iPP. At every 5 frames, profiles are shown with a bold line. Arrows represent the time course.)

る。つまり、延伸初期には、子ラメラの長周期における変化はほとんど起こっていないが、親ラメラの降伏に伴って劇的に秩序が低下し最終的に構造が消滅する。

次に μ WAXSデータを解析する。図9に、延伸時の110, 040, 130反射の方位角分布変化を示す。すべての反射は延伸後、最終的に方位角90°近傍に現れるようになるが、図9を見ると、各反射が90°近傍に再配列するタイミングに時間差があることがわかる。再配列のタイミングは方位角180°近傍に存在していた110反射(平行親ラメラから成長した子ラメラに帰属される反射)、130°近傍に存在していた130反射(垂直親ラメラに帰属される反射)、180°近傍に存在していた040反射(垂直親ラメラから成長した子

ラメラに帰属される反射)の順番になっていることがわかる。また、WAXSの動径方向へのプロファイルから半値幅の変化を求めた(図10)。すると、子ラメラの結晶サイズ(ないしは秩序の度合い)は親ラメラの結晶サイズと比べて最初から小さくなっているが、延伸の初期では親ラメラの結晶サイズの低下(ないしは低秩序化)が起こるのに対し、子ラメラの結晶サイズはほとんど変わっていないことがわかる。

上記の μ SAXS-WAXSデータ解析を組み合わせると次のような経路で変形が起こっていることがわかる。

- ①延伸変形の最初期に平行親ラメラの結晶間が(おそらく非晶の伸長により)延ばされる。
- ②延伸初期から降伏までは親ラメラの積層構造・パッキング構造の両方の秩序低下が優先的に進み、子ラメラの構造に対してはほとんど延伸の影響を受けていない。
- ③ラメラの低秩序化がある一定以上進んだところで、(降伏が起こって)ラメラ面の再配列が起こる。再配列の順序は、延伸に平行な向きの親ラメラとその子ラメラ、その後延伸に垂直な向きの親ラメラ・子ラメラの順序になっている。

このようにして、球晶の局所における変形の過程を非常に詳細に調べることができた。言い換えると、この構造変形の序列は、応力がどのように伝播して構造が破壊されていくかを明確に示している。 μ SAXS-WAXSを用いることで初めて、延伸による広い階層レベルでの構造変化を、ごくわずかな構造変化(結晶秩序の変化や特定の成分の長周期とその秩序の変化など)のレベルで詳細に捕えることができる、ということを示すことができたと考えている。

4. まとめ

成形加工の実場面で高分子に印加されているせん断や延伸などの外場は、高分子の高次構造の形成に非常に複雑な影響を与えている。成形加工時に起こっている一連の複雑な構造形成過程の理解なくして、高性能材料の設計・開発が成り立たないのは、当然のことである。本稿で紹介した、マイクロビームX線散乱や、重水素ラベル技術を駆使した中性子散乱に代表される散乱手法は、謎めいた部分の多い外場下での構造形成過程に光を照らす、非常に有効な手法となり得る。これからも、より一層、高分子成形加工の本質を掴み取るような散乱研究を積極的に進めていきたいと考えている。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、数多くの方々のご指導を賜った。学生(学部・修士・博士)時代の恩師である雨宮慶幸教授(東京大学・新領域)には、言葉では尽くせぬほどの温かいご指導をいただいた。また、マイクロビームX線散乱実験では、飯田厚夫教授(KEK・PF)、八木直人主任研究員(JASRI・SPring-8)、篠原佑也助教(東京大学・新領域)をはじめとする多くの方々のご指導・ご協力をいただいた。中性子散乱においては、松下裕秀教授(名古屋大学・工学研究科)のご指導の下で中性子散乱実験の基礎を学ばせていただき、本中性子散乱実験では柴山充弘教授(東京大学・物性研)の厚いご協力をいただいた。また、山口登主席研究員をはじめとする、住友化学㈱における上司・同僚の温かい励まし・指導・協力があって、一連の仕事をまとめることができた。ここに、厚くお礼申し上げる。

文 献

- 1) A. J. Pennings, A. M. Kiel: *Kolloid Z. Z. Polym.* **205**, 160 (1965).
- 2) H. D. Keith and F. J. Padden, Jr.: *J. Appl. Phys.* **37**, 4013 (1996).
- 3) A. Keller: *J. Polym. Sci.*, **17**, 291 (1955).
- 4) S. Kimata, T. Sakurai, Y. Nozue, T. Kasahara, N. Yamaguchi, T. Karino, M. Shibayama and J. A. Kornfield: *Science*, **316**, 1014 (2007).
- 5) Y. Nozue, Y. Shinohara, Y. Ogawa, T. Sakurai, H. Hori, T. Kasahara, N. Yamaguchi, N. Yagi and Y. Amemiya: *Macromolecules*, **40**, 2036 (2007).
- 6) S. Mitsuhashi: *Bull. Text. Res. Inst.* **66**, 1 (1963).
- 7) Z. Bashir, J. A. Odell and A. Keller: *J. Mater. Sci.* **19**, 3713 (1984).
- 8) Z. Bashir, J. A. Odell and A. Keller: *J. Mater. Sci.* **21**, 3993 (1986).
- 9) J. A. Odell, D. T. Grubb and A. Keller: *Polymer* **19**, 617 (1978).

- 10) <http://www.toyobo.co.jp/seihin/dn/dyneema/>
- 11) P. G. de Gennes: in *Scaling Concept in Polymer Physics*.
- 12) P. Jeschow and H. Janeschitz-Kriegl: *Rheol. Acta* **35**, 127 (1996).
- 13) S. Liedauer, G. Eder, H. Janeschitz-Kriegl, P. Jeschow, W. Geymayer and E. Ingolic: *Intern. Polymer Processing* **3**, 236 (1993).
- 14) M. Seki, D. W. Thurman, J. P. Oberhauser and J. A. Kornfield: *Macromolecules* **35**, 2583 (2002).
- 15) E. L. Heeley, C. M. Fernyhough, R. S. Graham, P. D. Olmsted, N. J. Inkson, J. Embery, D. J. Groves, T. C. B. McLeish, A. C. Meneau, W. Bras and A. J. Ryan: *Macromolecules* **39**, 5058 (2006).
- 16) G. Matsuba, S. Sakamoto, Y. Ogino, K. Nishida and T. Kanaya: *Macromolecules* **40**, 3650 (2007).
- 17) 文献4) のわれわれの研究は、住友化学㈱とカリフォルニア工科大学のJ.A.Kornfield教授、東京大学物性研究所の柴山充弘教授のグループとの共同研究である。
- 18) G. Kumaraswamy, R. K. Verma and J. A. Kornfield: *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 2097 (1999).
- 19) J. A. Kornfield, G. Kumaraswamy and A. M. Issaian: *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 6383 (2002).
- 20) J. van Meerveld: *Rheol. Acta* **43**, 615 (2004).
- 21) K. Shimamura, S. Murakami, M. Tsuji and K. Katayama: *Nihon Rheol. Gakkai-shi* **7**, 42 (1979).
- 22) W. W. Adams, D. Yang and E. L. Thomas: *J. Mater. Sci.* **21**, 2239 (1986).
- 23) N. S. Murthy, C. Bendarczyk, R. A. F. Moore and D. T. Grubb: *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **34**, 821 (1996).
- 24) Y. Tang, Z. Jiang, Y. Men, L. An, H. F. Enderle, D. Lilge, S. V. Roth and R. Gehrke: *J. Rieger Polymer* **48**, 5125 (2007).
- 25) M. F. Butler and A. M. Donald: *A. J. Ryan Polymer*, **39**, 39 (1998).
- 26) T. Sakurai, Y. Nozue, T. Kasahara, K. Mizunuma, N. Yamaguchi, K. Tashiro and Y. Amemiya: *Polymer* **46**, 8846 (2005).
- 27) G. D. Wignall and W. Wu: *Polym. Commun.* **54**, 354 (1983).
- 28) D. M. Sadler and P. J. Barham: *Polymer* **31**, 36 (1990).
- 29) Y. Amemiya, K. Ito, N. Yagi, Y. Asano, K. Wakabayashi and T. Ueki: *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 2290 (1995).
- 30) N. Yagi and K. Inoue: *J. Appl. Cryst.* **40**, s439 (2007).

プロフィール

野末佳伸 Yoshinobu NOZUE
住友化学㈱石油化学品研究所
Sumitomo Chemical Co., Ltd., Petrochemicals
Research Laboratory
〒299-0295 住所 千葉県袖ヶ浦市北袖2-1
2-1 Kitasode, Sodegaura City, Chiba 299-0295, Japan
e-mail: nozue@sc.sumitomo-chem.co.jp
最終学歴：東京大学工学系研究科物理工学専攻博士後期課程修了
専門分野：X線・中性子散乱、高分子物理
現在の研究テーマ：ポリオレフィンの開発研究
趣味：バドミントン・卓球・散乱実験