

# マイクロビームX線散乱法を用いた高分子球晶の延伸変形過程の観察

雨宮研究室 46115 小川 恭央

## 背景・目的

ポリプロピレン (PP) は、高分子材料の中でもプラスチック材料としての需要が大きく、その立体規則性などを変化させる事でさまざまな物理的性質をえることができる。また PP は比較適安価であり、その構成元素も主に炭素と水素であり環境負荷が少ないとされる。環境負荷が少ないという点では、さらにすぐれているのが生分解性高分子材料である。生分解性高分子は、使用中は従来のプラスチックと同程度の機能を保ちながら、使用後は自然界に存在する微生物の働きによって低分子化合物に分解され、最終的に水や二酸化炭素などの無機物に分解される高分子素材のことである。その中に化学合成系生分解性高分子のポリ  $\epsilon$ -カプロラクトン (PCL) があり、化学合成系であることから大量生産に向いている。これら高分子材料を製品として成り立たせるた



図1 高分子球晶 (PCL/PVB ブレンド系)

めに重要となってくるのが、その力学物性をどのように発現させ制御するかということである。その上で、空間的に不均一な高分子材料のナノ構造を理解する事は、力学物性の発現根拠を見出すことにもつながり、次期高分子材料を設計する上で非常に有用な知見となる。

X線小角散乱法では高分子の規則的な高次構造を議論するためには非常に有用な情報を与える。さらに、高輝度の放射光によりごく短時間の時間分割測定が可能となるばかりでなく、その高指向性により数マイクロメートルサイズのビームを生成することができるため、高分子の構造の空間分布を議論する事さえも可能となった。

これまで行われてきた放射光X線を用いた高分子材料の構造解析の中でとりわけ問題となっていたのは、 $\mu\text{m}$ オーダーで空間的に不均一な高分子構造に比べX線ビームが $\text{mm}$ オーダーであり、得られる構造情報がビーム範囲内で平均化された情報になってしまう点であった。しかしながら近年、集光やピンホールを用いた方法により $\mu\text{m}$ サイズのX線ビームが生成されるようになったことで、高分子材料における構造の空間依存性が議論されるようになってきた<sup>1,2</sup>。

そこで我々が行なった研究は、これまで行なわれたことのなかった高分子球晶の延伸変形過程における構造変化を、マイクロビームX線を用いてその空間依存性について議論することである。特に、PPおよびPCLに関して実験を行い、応力を受け変形する高分子のラメラ構造がマイクロオーダーでどのように変化していくかを解明する事が目的である。

## 実験

### PP

PP 試料としてアイソタクチック PP およびブテンランダム PP を用いた。プレス成形機で加熱・加圧をした後、温度を下げてアイソタクチック PP は、 $128^{\circ}\text{C}$ で12時間、ブテンランダム PP は $132^{\circ}\text{C}$

で 12 時間の等温結晶化をしたシート状のものである。

### PCL/PVBブレンド系

PCL、PVB の共通溶媒であるテトラヒドロフラン (THF) に PCL : PVB=95:5 の割合で溶かし混合した試料を、PP と同様の方法でプレス成型し 37°C で 12 時間の等温結晶化をしたシート状のものである。

### 測定系

マイクロビーム X 線小角・広角散乱同時測定を SPring-8 の BL40XU で行なった。小角散乱の検出器には、イメージンテンシファイア (II) と冷却 CCD カメラを組み合わせた X 線検出器を用い<sup>3</sup>、広角散乱の検出器には X 線フラットパネルセンサを用いた。しかし、このフラットパネルは小角散乱を遮らないように配置したため、広角散乱像の全周の 2/9 のみの観察となった。また、試料は一軸延伸機を用いて延伸を行うと同時に、偏光顕微鏡で観察しながら試料の任意の場所にマイクロビーム X 線をあてて、延伸変形過程の散乱像を得た。このとき用いたビームサイズはおよそ 5 μm であった。

フォトンファクトリーの BL4A では、全周の広角散乱像を II と冷却 CCD カメラによる X 線検出器によって撮影した。ただし、一軸延伸機の設置は行なわず、試料の延伸前後の広角散乱像を撮影した。このとき用いたビームサイズはおよそ 5 μm であった。

## 結果

図 2 に、PCL/PVB ブレンド系の延伸変形過程における偏光顕微鏡像および SAXS、WAXS 画像を示す。図の上段から延伸変形前、延伸変形途中、延伸変形後を表している。また、図の矢印はマイクロビームの照射位置を示す。SAXS 像にはラメラの長周期構造に起因する散乱が現れており、延伸変形が進むにつれてその強度が落ちるとともにピークが散漫になっていく様子がわかる。また、WAXS 像では延伸変形前に(110)面および(200)面の散乱が表れているが、延伸変形が進むと(110)面の散乱に配向していく様子が観察できた。これらの延伸変形過程の観察は 13 フレームにわたって行なった。

図 3 に PCL/PVB ブレンド系における SAXS の散乱強度変化、図 4 に SAXS のピーク位置から計算したラメラの長周期の変化を示す。このラメラの長周期は、ラメラ積層構造のひとつの結晶部分と非晶部分の組みの長さに相当する。また、図 5 は WAXS の(110)面の散乱を方位角展開した散乱強度変化である。なお、この方位角展開をした画像はフラットパネルで撮影したもので、およそ 70° ~ 170° の範囲データである。

PP に関しても、SAXS、WAXS についてそれぞれ PCL/PVB ブレンド系と同様の解析をした。

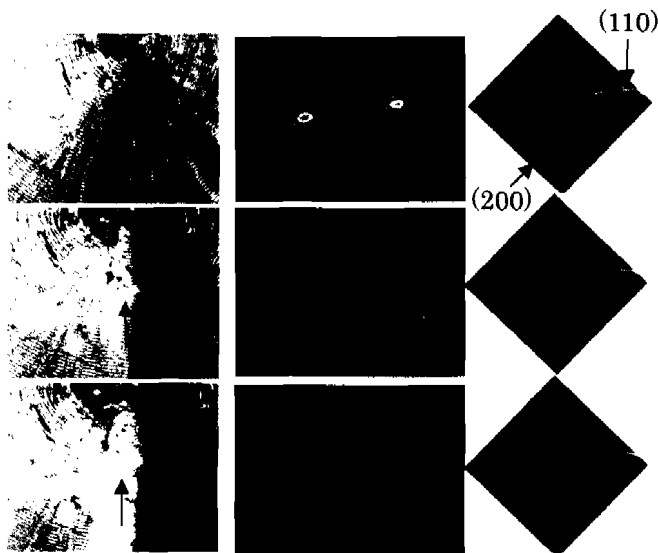


図 2 PCL/PVB ブレンド系延伸変形過程の偏光顕微鏡像および SAXS、WAXS 画像：上図から下図に延伸が進んでいる。偏光顕微鏡像の矢印はマイクロビームの照射位置を示す

## 考察

PCL/PVB ブレンド系の解析結果について考察する。図3の SAXS 散乱強度のピーク位置から計算された図4のラメラ長周期の変化は、フレーム No.8~10 の間で約 20 Å の大きな変化を見せている。一方、図5の WAXS の散乱強度変化は、フレーム No.7~8 の間で大きな変化を見せている。このように、延伸変形過程において SAXS から得られるラメラ積層構造の変化と WAXS から得られる個々のラメラ晶の配向方向の変化にずれが生じている。これは、延伸による応力を受け個々のラメラ晶が回転をして一方向に配向した後に、ラメラ積層構造の長周期に変化が生じると考えられる。また、図5をみるとこの配向の過程はフレーム No.8 で急激に生じ、ラメラ長周期の変化の過程で配向をしていることがわかる。ラメラの長周期は延伸変形途中までやや増加し積層構造の間隔が広がっていく様子を示すが、その後に長周期は逆に小さくなっている。このようなラメラ積層構造の間隔の広がり、応力の増加に伴いラメラ積層構造の非晶部分が伸びることに対応し、さらにその後の長周期が小さくなる様子は、ラメラ積層構造が破壊または延伸変形過程で非晶部分の再結晶化が生じ、小さな長周期のラメラが生じているためと考えられる。この過程は図3の散乱ピークが一度広がった後、やや広角側にピークが形成されることから、試料のネッキングの過程で徐々にラメラ積層構造の破壊もしくは非晶部分の再結晶化が進み、その後にラメラが再整列を起こしピークが形成されていると考えられる。

[1]R.Kolb *et al.*, *Polymer* **42**, 5257-5266, 2001.

[2]Y.Nozue *et al.*, *Polymer* **44**,6397-6405,2003.

[3]Y.Amemiya *et al.*, *Rev.Sci.Instrum.* **66**,2290,1995.

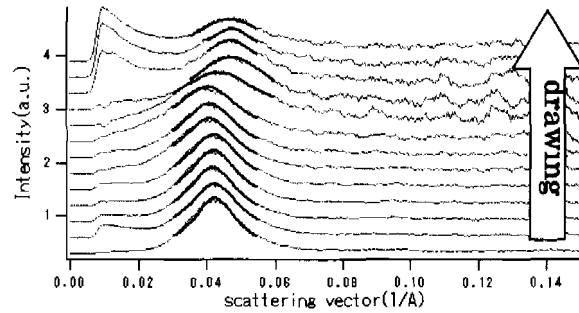


図3 PCL/PVBブレンド系の延伸変形過程における SAXS 散乱強度変化

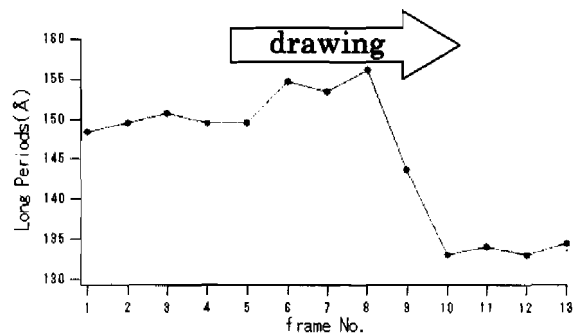


図4 PCL/PVBブレンド系の延伸変形過程におけるラメラ長周期の変化

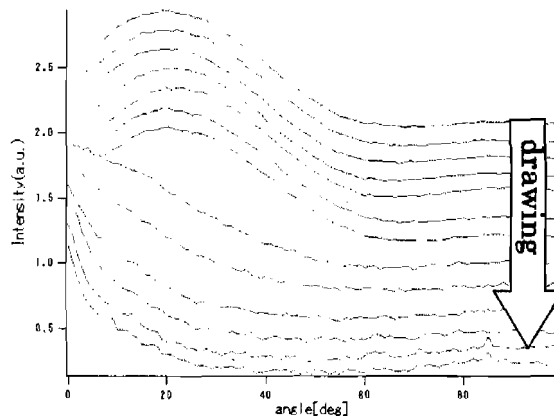


図5 PCL/PVBブレンド系の延伸変形過程における WAXS(110)面の散乱強度変化の方位角展開