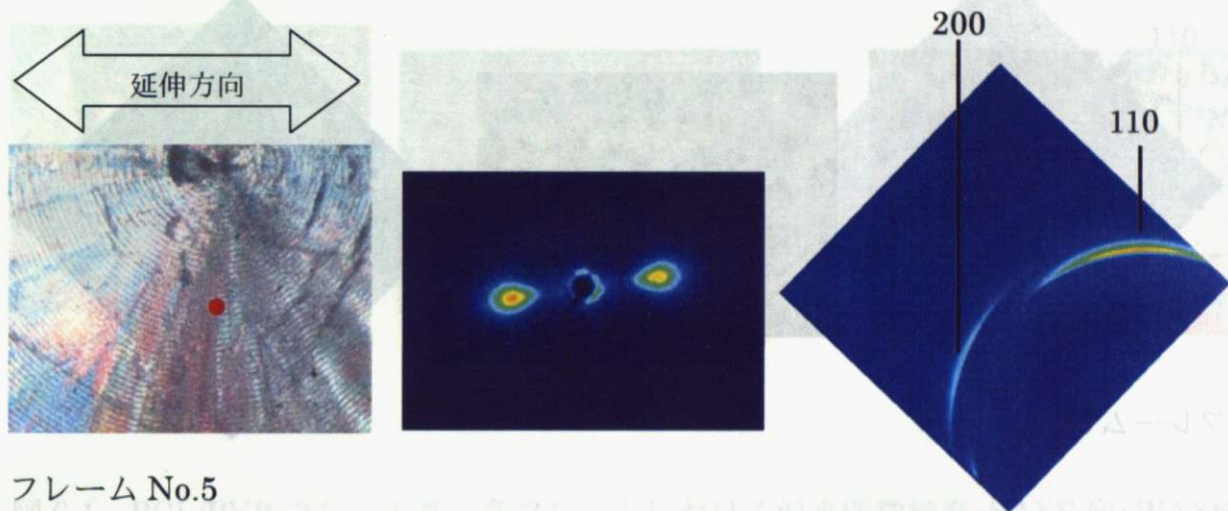


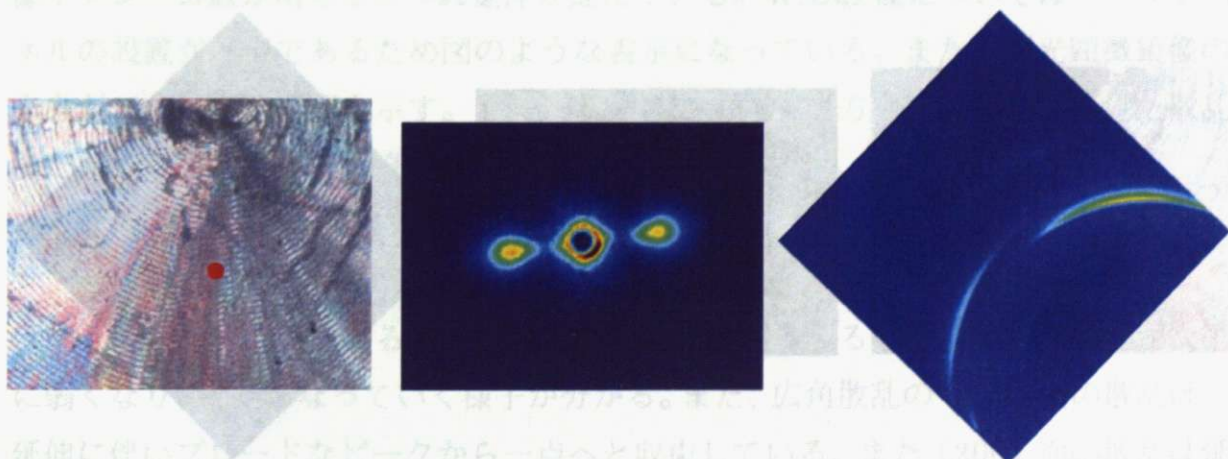
第 6 章 実験結果

6.1 PCL/PVB ブレンド系

実験結果では、まず PCL/PVB ブレンド系の延伸変形過程における偏光顕微鏡像と小角散乱像および広角散乱像を並べてその変化を示す。同時に、延伸変形過程の広角散乱像はフラットパネルによる撮影であるために像がかけている(図 6.1)。また、この延伸変形過程の撮影フレーム数は 13 であるが、ここではより変化が見られる画像 7 枚を示す。

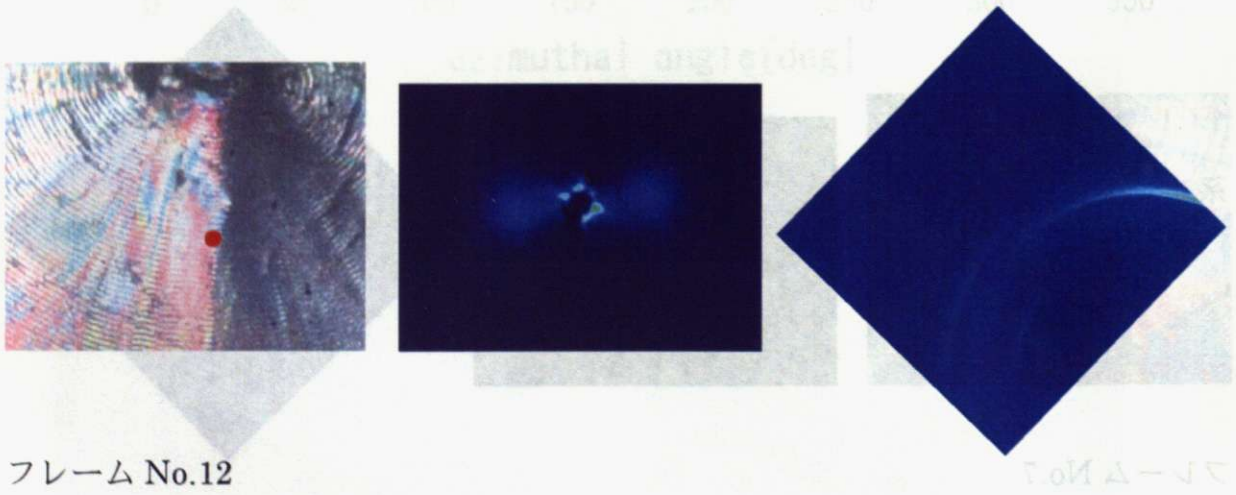
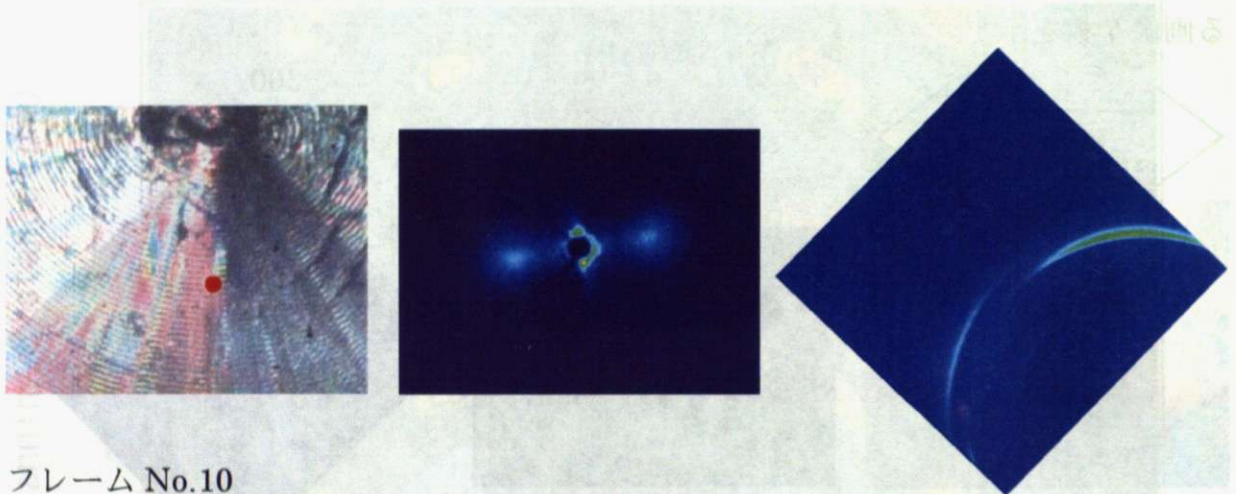
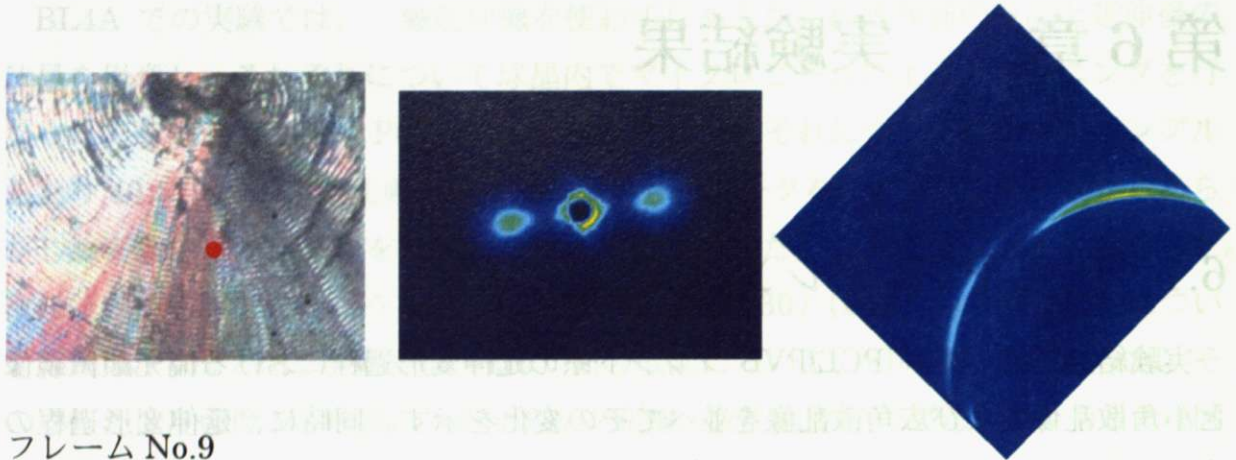


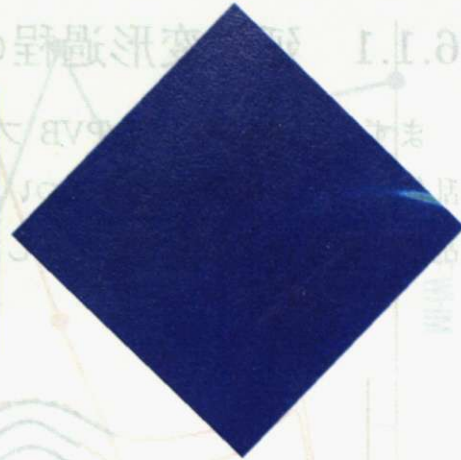
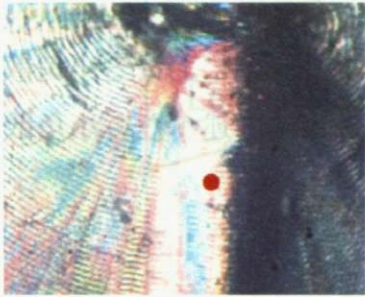
フレーム No.5



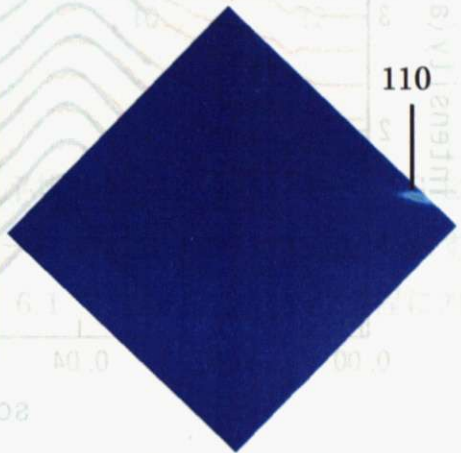
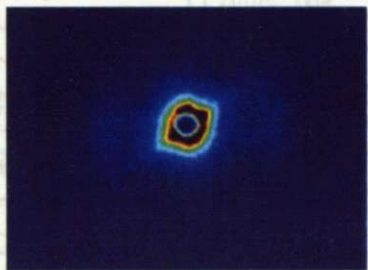
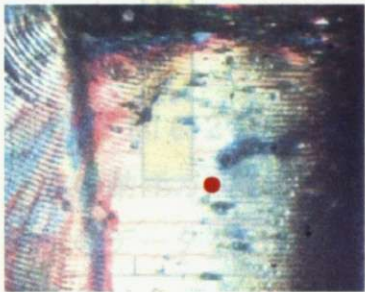
フレーム No.7

延伸に伴い、ブロードなピークから一点へと収束している。また、(200) 面は延伸後には消えている。これは、延伸によりラメラが再結列をし、(110) の方向に配向する様子を表していると考えられる。





フレーム No.14



フレーム No.16

図 6.1 PCL/PVB ブレンド系 各フレームにおける偏光顕微鏡像・SAXS 像・WAXS 像：フレーム数が増えるにつれ延伸が進んでいる。WAXS 像についてはフラットパネルの設置が斜めであるため図のような表示になっている。また、偏光顕微鏡像の赤丸がビーム照射位置を示す。広角散乱像はX線の入射方向（上流）から見た散乱像だが、小角散乱像は下流からみた散乱像となっている。

ラメラの長周期に対応する小角散乱は延伸変形が進行すると、ピークの強度が次第に弱くなり、散漫になっていく様子が分かる。また、広角散乱の(110)面の散乱は、延伸に伴いブロードなピークから一点へと収束している。また(200)面の散乱は延伸後にほぼ消えている。これは、延伸によりラメラが再整列をし、(110)の方向に配向する様子を表していると考えられる。

6.1.1 延伸変形過程のX線小角散乱データ

まず、図 6.1 の PCL/PVB ブレンド系延伸変形過程の各フレームにおける小角散乱像についての解析結果について示す。これらの図は、解析方法で述べた、小角散乱像をある角度範囲で切り出した、円周平均データである。

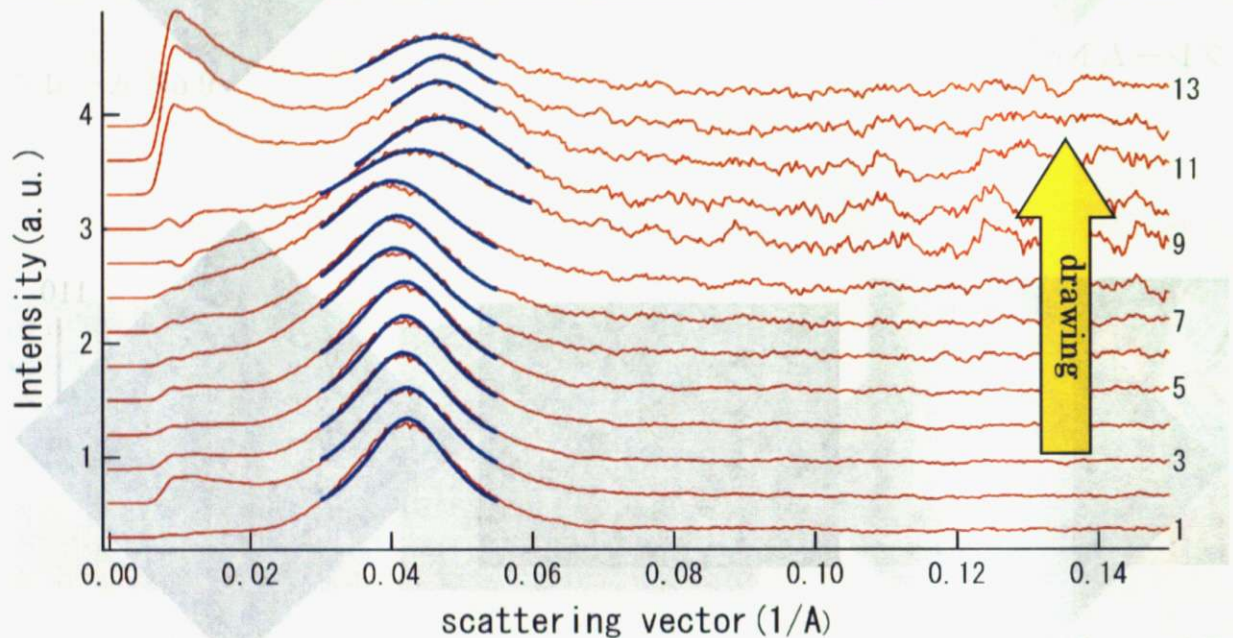


図 6.2 延伸変形過程における小角散乱曲線（赤：散乱曲線、青：ローレンツ曲線でフィッティングした曲線）：13 フレームすべてのデータを列挙した。また、右端の数字は、フレーム No. に対応する。

図 6.2 は小角散乱像のそれぞれのフレームを円周平均し散乱強度をグラフ化したものである。PCL/PVB ブレンド系ではブレンド比と等温結晶化の温度によって長周期がふたつ現れることが確認されている。しかし、この試料の小角散乱像からはひとつの長周期しか確認できなかった。これは 37 °C という等温結晶化の温度が、長周期がふたつ現れる条件より若干低かったためと考えられる。

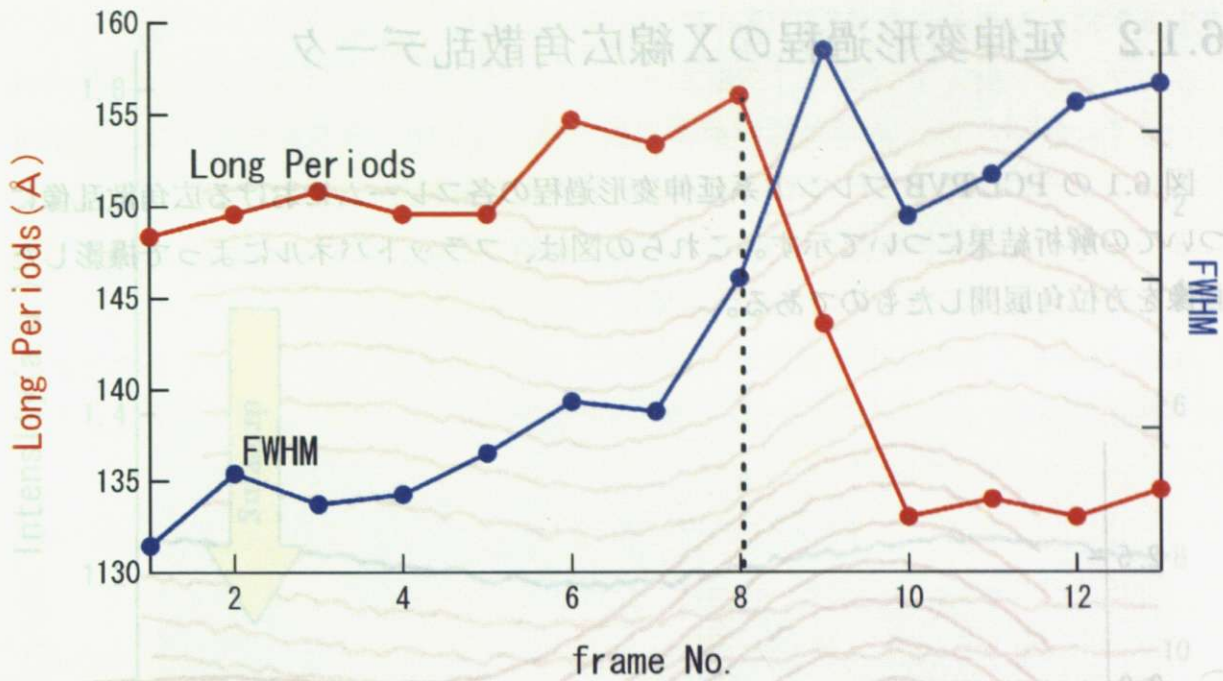


図 6.3 図 6.2 における SAXS ピークから得られた平均長周期（赤線）と SAXS ピークの動径方向の半値全幅（青線）を SAXS のフレーム順に並べた。13 フレームすべてのデータを列挙した。また、右端の数字は、図 6.1 で示した延伸変形過程に対応する。

図 6.2 にはラメラの平均長周期の変化が表されている。小角散乱の散乱像からは、延伸変形に伴ったピーク位置の変化は明確にはわからなかったが、円周平均によりデータを一次元化したことで、図 6.2 のような長周期の変化を見ることができた。これをみると、8 フレーム目までは少しずつ長周期が大きくなり、8~10 フレームの間で約 20 Å 長周期が小さくなる。ここからわかることは、まず延伸変形の初期から途中までは延伸による応力でラメラ積層構造の間の非晶部分が伸びていき、ある応力をこえると、

- ・ ラメラ積層構造の破壊が起こる。
- ・ 非晶部分の再結晶化が起こり、小さなラメラ長周期のラメラ積層構造が形成される。

ことなどが考えられる。このことから、延伸変形によるラメラ積層構造の変化とまた半値全幅の変化からは、延伸に伴い長周期の短い成分が増えていく様子が現れている。

また(110)のピークはソフトし配向を示しているが、(200)の散乱はほぼ消えた。

6.1.2 延伸変形過程のX線広角散乱データ

図 6.1 の PCL/PVB ブレンド系延伸変形過程の各フレームにおける広角散乱像についての解析結果について示す。これらの図は、フラットパネルによって撮影した画像を方位角展開したものである。

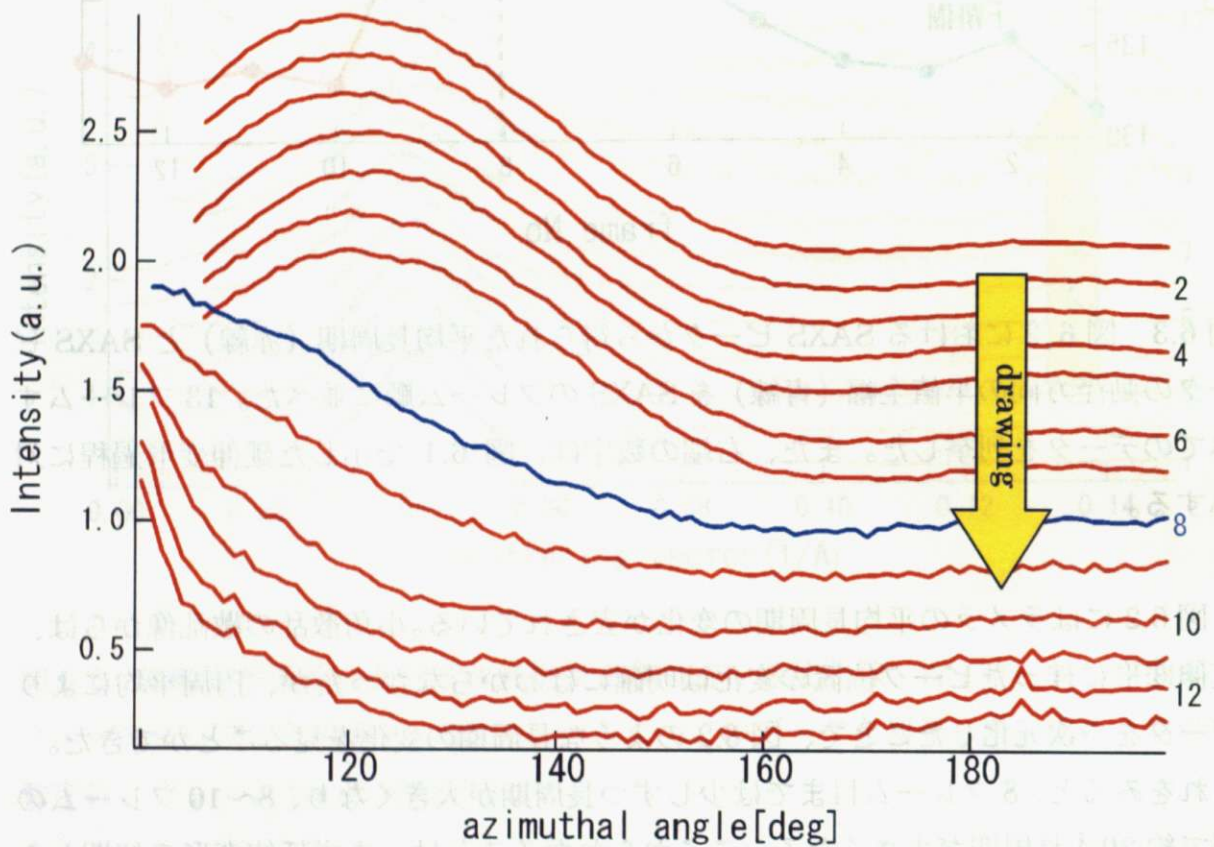


図 6.4 PCL/PVB ブレンド系 WAXS (110) 面の散乱強度変化：フラットパネルによるデータのため角度範囲が限られている。また、延伸によって球晶が数度回転することによる散乱のずれは補正してある。右端の数字は、フレーム No. に対応する。

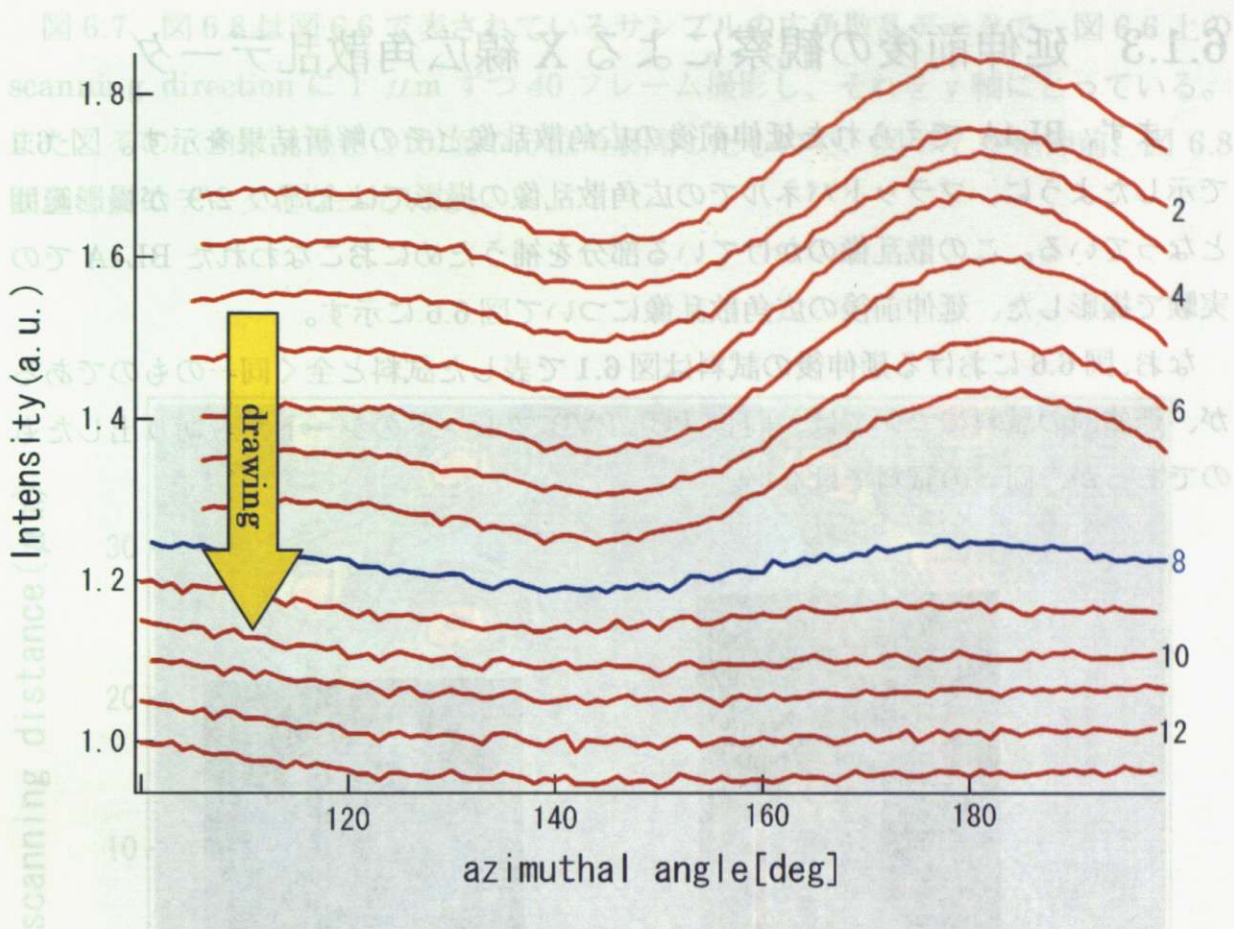


図 6.5 PCL/PVB ブレンド系 WAXS (200) 面の散乱強度変化：フラットパネルによるデータのため角度範囲が限られている。また、延伸によって球晶が数度回転することによる散乱のずれは補正してある。

図 6.4 は (110) 面の、図 6.5 は (200) 面の散乱の強度変化である。フラットパネルにより撮影した広角散乱像からの方位角展開であるので、全周の約 $2/9$ の散乱しかカバーしていない。しかし、これらの散乱ピーク位置は延伸によって球晶が数度回転することによりずれが生じていたため、小角散乱のピークを基準としてその補正をしてある。

このふたつの図を見ると広角散乱の大幅な変化は 8 フレーム目で起こっていることがわかる。しかし、図 6.3 の小角散乱から得られた長周期の変化は 9 フレーム目で大きな変化をしている。このことから、延伸変形によるラメラ積層構造の変化と、個々のラメラ晶の変化にはずれが生じていることがわかる。したがって、ラメラの配向が起こり始めたあとに、長周期が短くなる現象が進行していると考えられる。また(110)のピークはシフトし配向を示しているが、(200)の散乱はほぼ消えた。

6.1.3 延伸前後の観察による X 線広角散乱データ

まず、BL4A でえられた延伸前後の広角散乱像とその解析結果を示す。図 6.1 で示したように、フラットパネルでの広角散乱像の撮影では全周の 2/9 が撮影範囲となっている。この散乱像のかけている部分を補うためにおこなわれた BL4A での実験で撮影した、延伸前後の広角散乱像について図 6.6 に示す。

なお、図 6.6 における延伸後の試料は図 6.1 で表した試料と全く同一のものであるが、延伸前の試料については、同じ PCL/PVB ブレンドのシートから切り出したものであるが、同一の試料ではない。

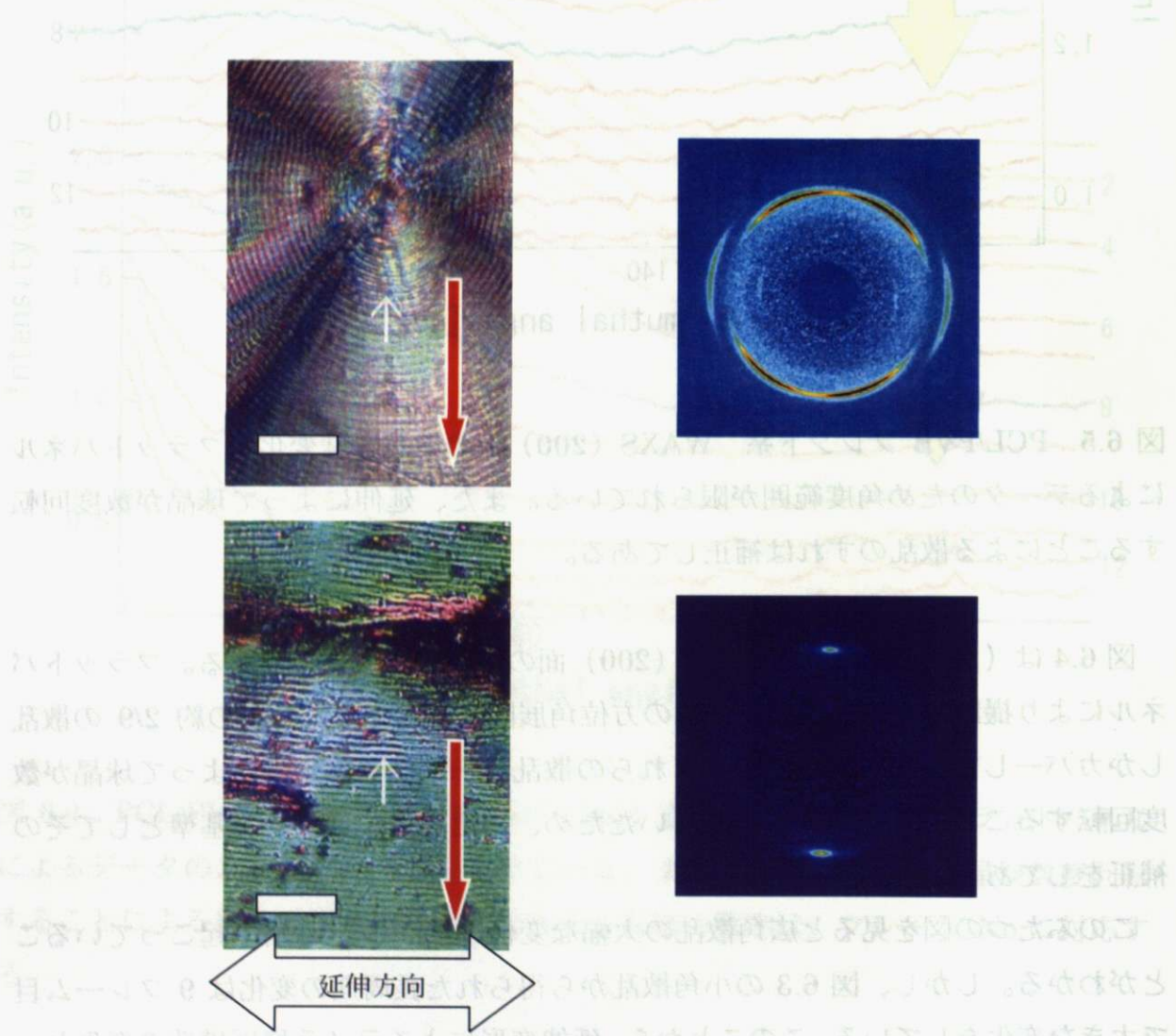


図 6.6 PCL/PVB ブレンド系 延伸変形前後における偏光顕微鏡像・WAXS 像(上図: 延伸変形前、下図: 延伸変形後。scale bar: 100 μm)。: 偏光顕微鏡像の白矢印先端が初期のビーム照射位置を示す。また赤の矢印が scanning direction であり、ビームを 1 μm ずつ動かして WAXS 像を 40 フレーム撮影した。

図 6.7、図 6.8 は図 6.6 で表されているサンプルの広角散乱データで、図 6.6 上の scanning direction に 1 μm ずつ 40 フレーム撮影し、それを y 軸にとっている。また、その広角散乱像を(110)面の方位角展開したもので、図 6.7 が延伸前、図 6.8 が延伸後のデータとなっている。

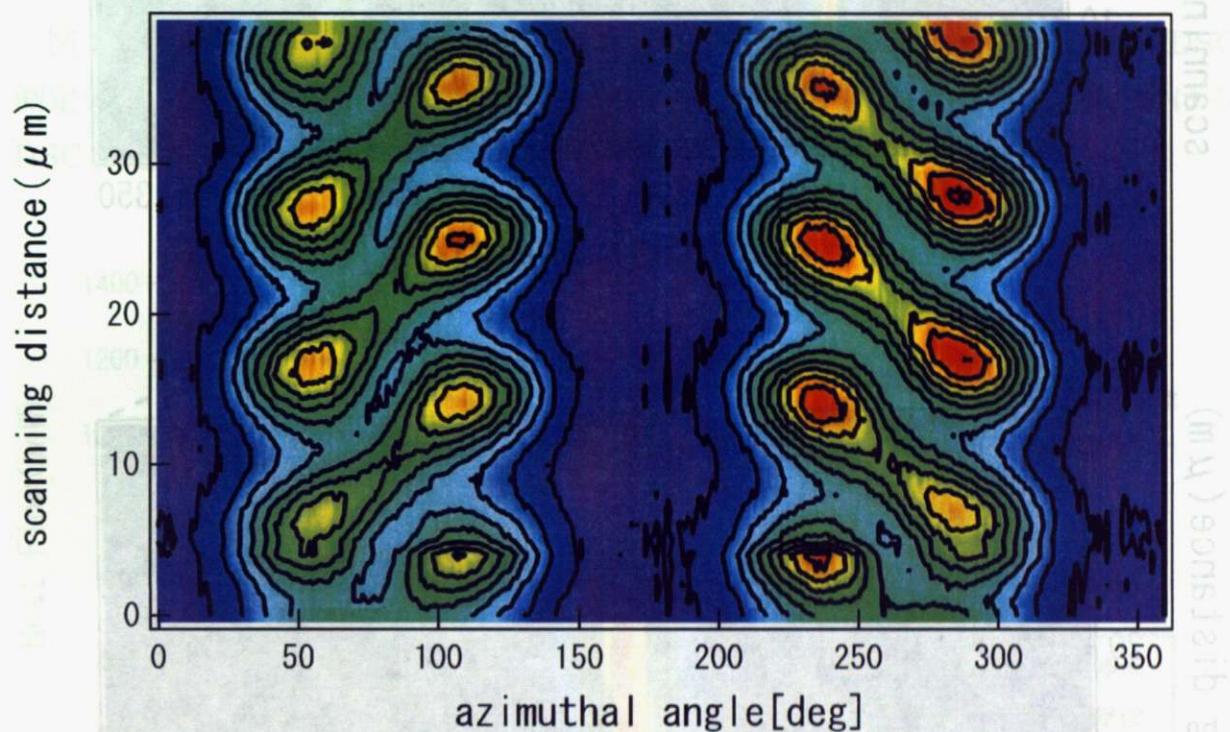


図 6.7 PCL/PVB ブレンド系 延伸前における球晶内の scanning にともなう WAXS の (110) 面の方位角展開：

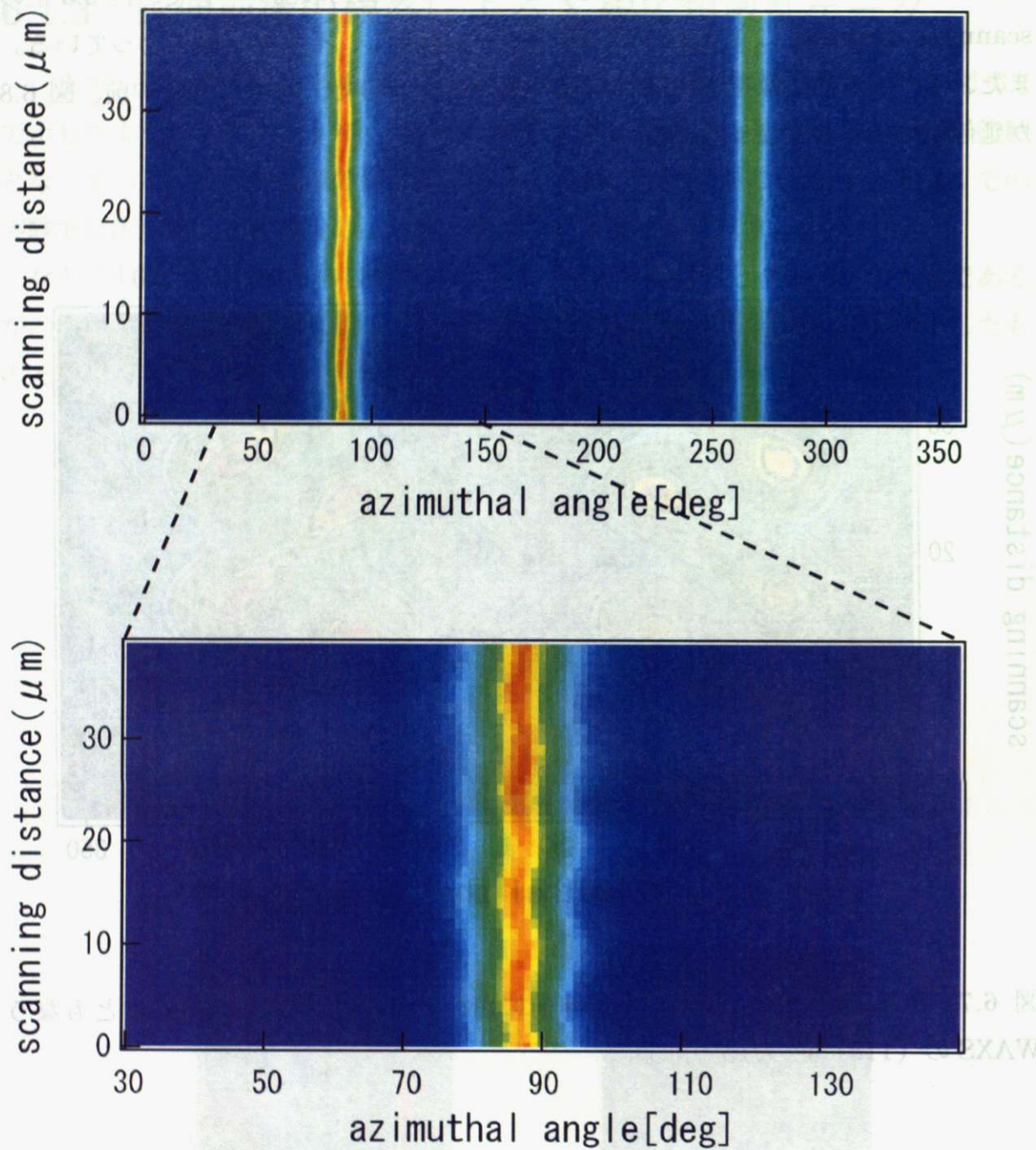


図 6.8 PCL/PVB ブレンド系 延伸後における球晶内の scanning にともなう WAXS の (110) 面の方位角展開：下図は上図の一部を拡大したもの。

図 6.7 に示した、(110) 面からの散乱はラメラのねじれ構造を表している。また延伸後の図 6.8 からは、かなりの配向がみられる。しかし、完全に直線的な 2 次元ブ

ロットにはならず、微小ながらもねじれに起因すると見られる散乱の動きがあらわれている。これから、延伸によってねじれ構造が完全に破壊させるのではなく、ねじれの形がかわるものの、ねじれは残存していると考えられる。

6.1.4 延伸前後の DSC データ

図 6.10 に、37°C等温結晶化 PCL/PVB ブレンド系球晶の延伸前後における DSC 測定データおよび、30°C等温結晶化 PCL/PVB ブレンド系球晶の延伸前における DSC 測定データを示す。

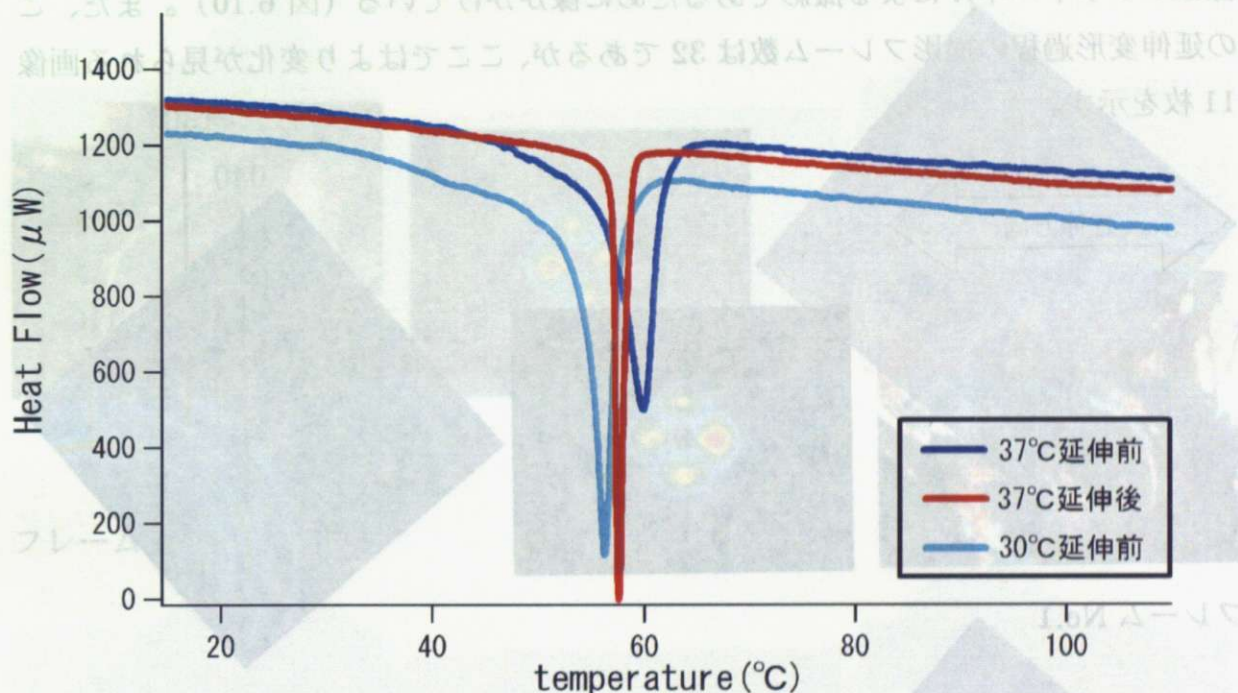


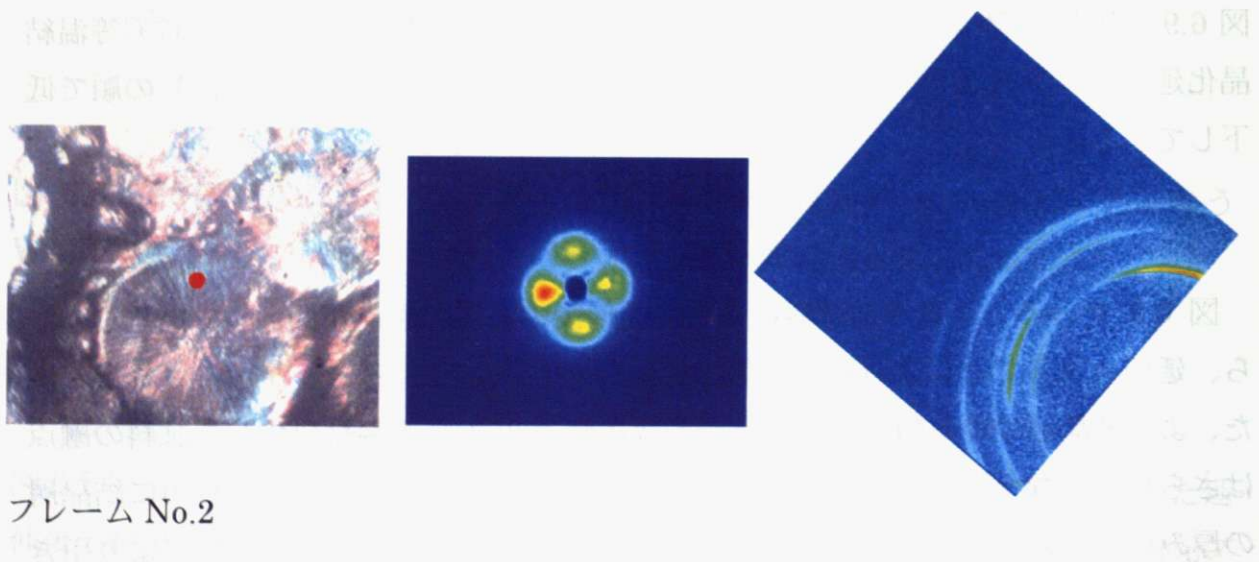
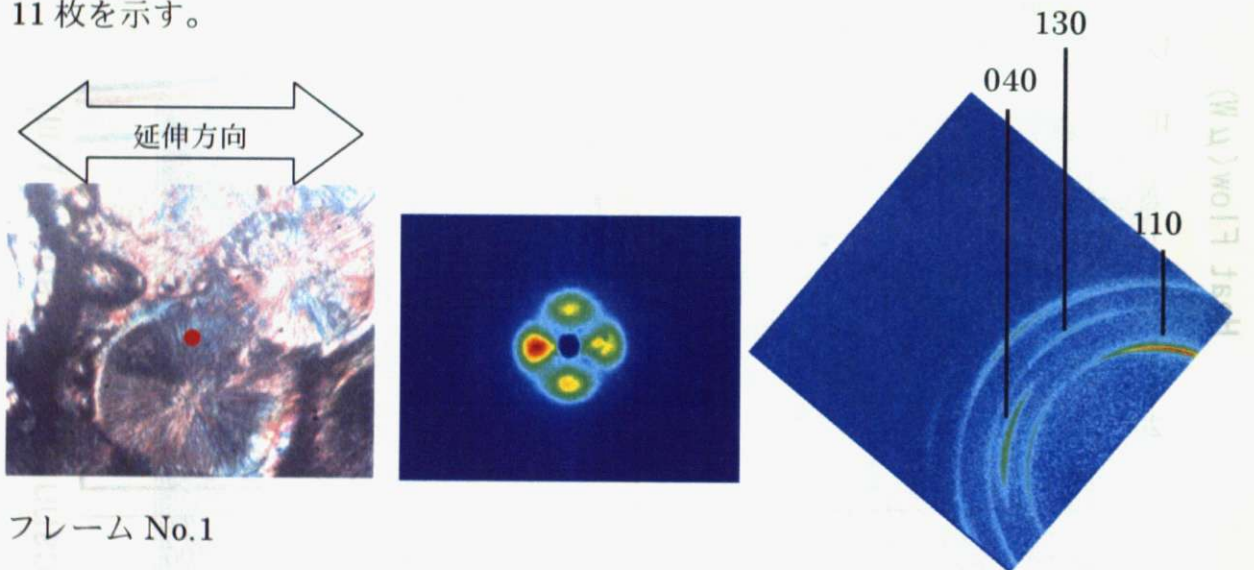
図 6.9 PCL/PVB ブレンド系 DSC 測定データ：それぞれの融点は、(37°C等温結晶化延伸前) > (37°C等温結晶化延伸後) > (30°C等温結晶化延伸前) の順で低下している。

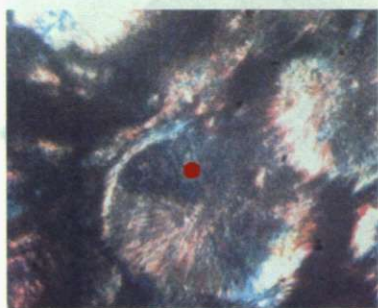
図 6.9 をみると、延伸前試料にくらべ延伸後の試料の融点が低下していることから、延伸をすることにより融点の低い結晶層が存在していることが示唆される。また、より結晶層の厚みの薄いラメラが形成される 30°Cで等温結晶化した試料の融点はさらに低くなっている。このことから、延伸をすることによって試料中に結晶層の厚みのより薄いラメラが形成されていると考えられる。これは、延伸により引き

伸ばされたラメラ積層構造の非晶部分が延伸結晶化を起こすことにより、より薄い結晶層が作られていると考えられる。

6.2 アイソタクチック PP

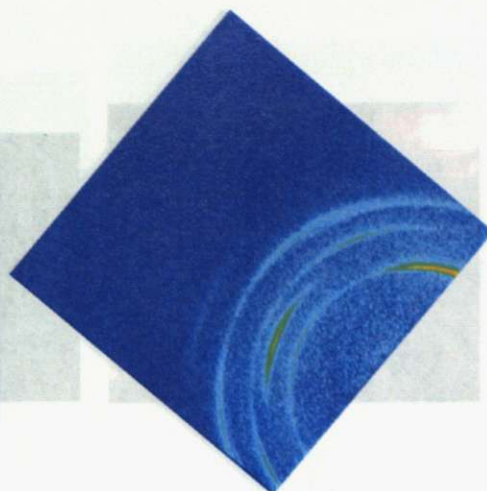
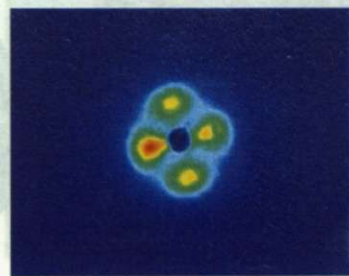
実験結果では、まずアイソタクチック PP の延伸変形過程における偏光顕微鏡像と小角散乱像および広角散乱像を並べてその変化を示す。延伸変形過程の広角散乱像はフラットパネルによる撮影であるために像がかけている（図 6.10）。また、この延伸変形過程の撮影フレーム数は 32 であるが、ここではより変化が見られる画像 11 枚を示す。





フレーム No.5

フレーム No.11

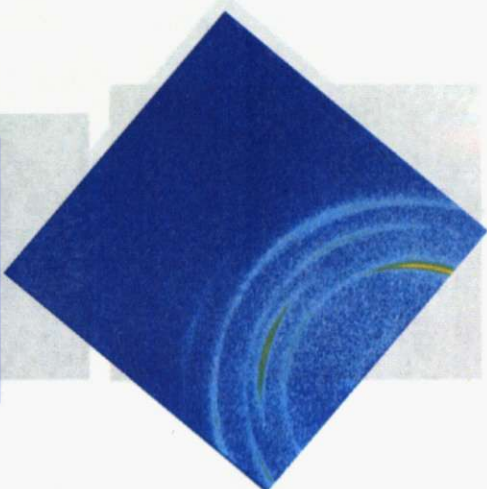
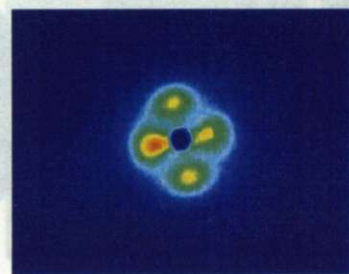


フレーム No.8

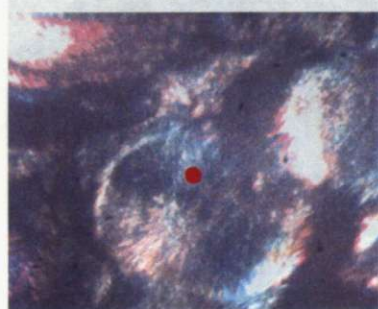


フレーム No.6

フレーム No.13

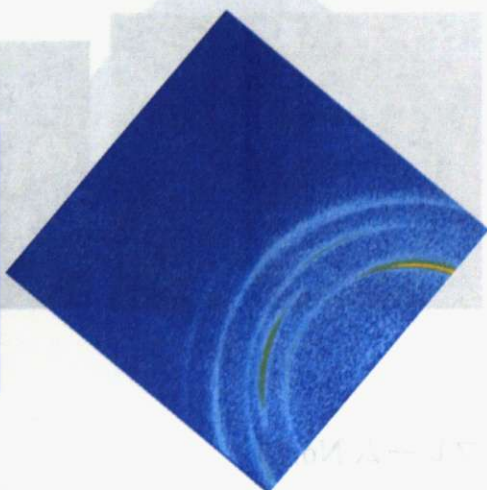
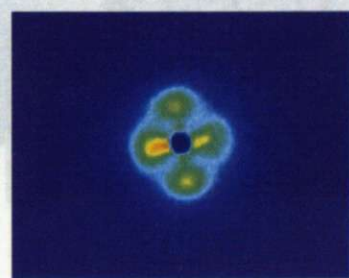


フレーム No.9



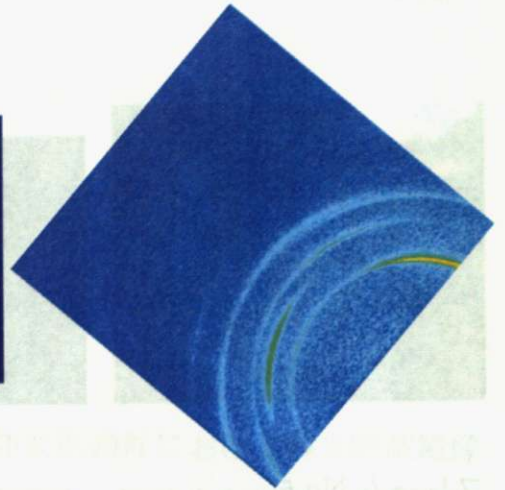
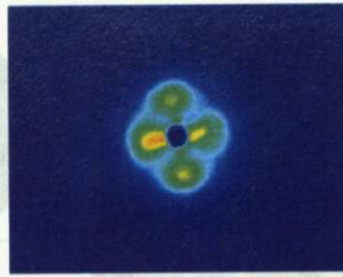
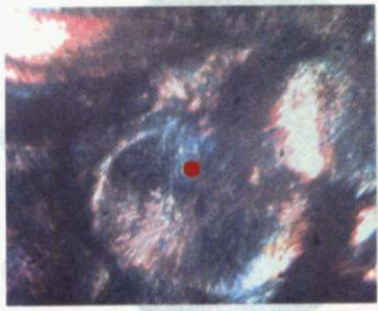
フレーム No.15

フレーム No.7

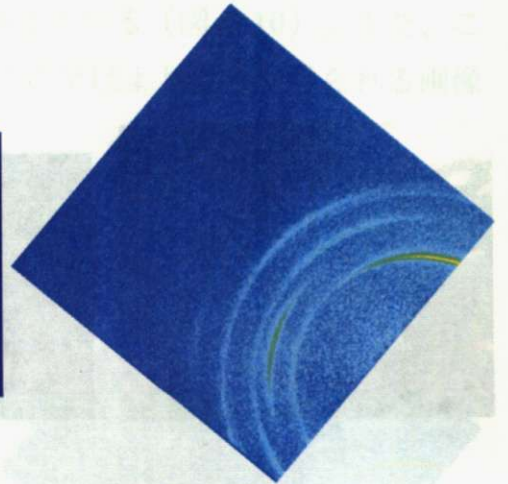
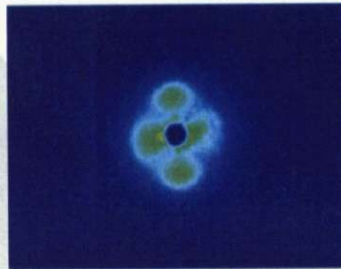


フレーム No.12

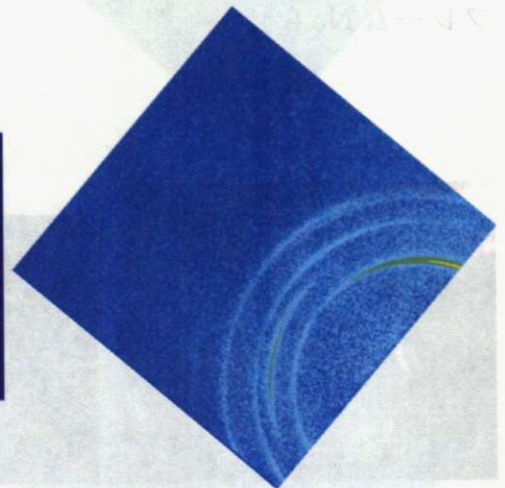
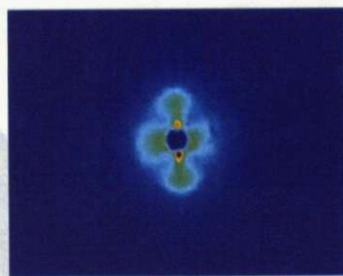
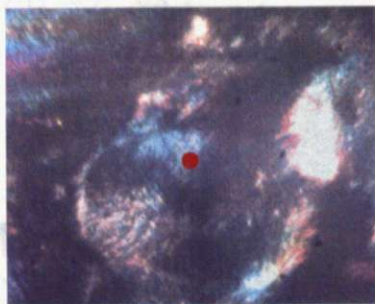
伸ばされたラメラ積層構造の非晶部分が結晶化して、結晶核が作られると考えられる。



フレーム No.8

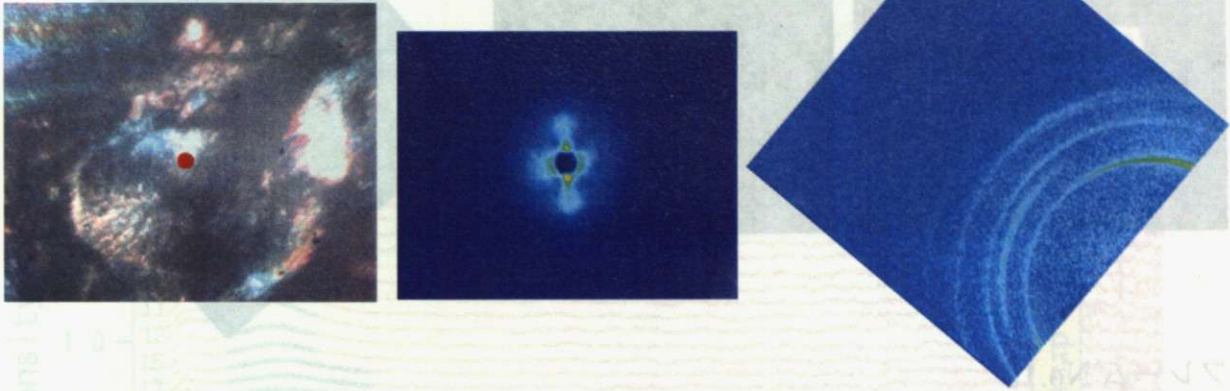


フレーム No.9

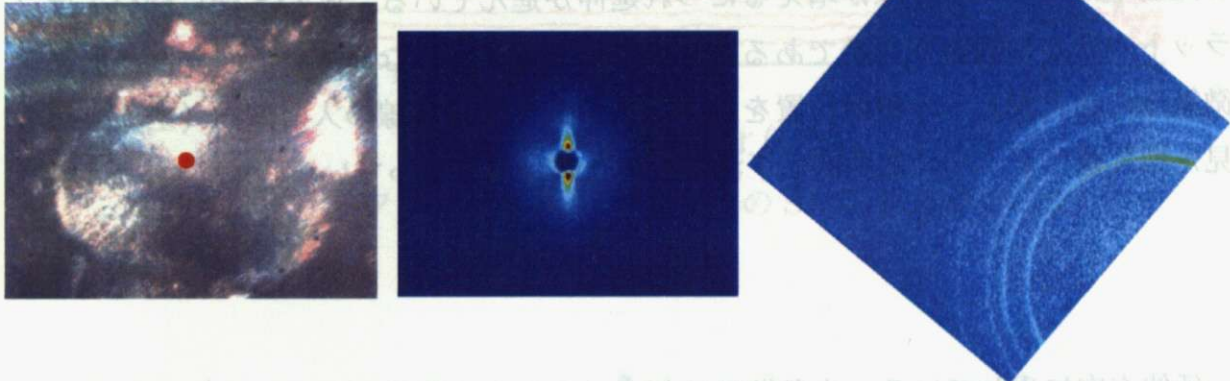


フレーム No.10

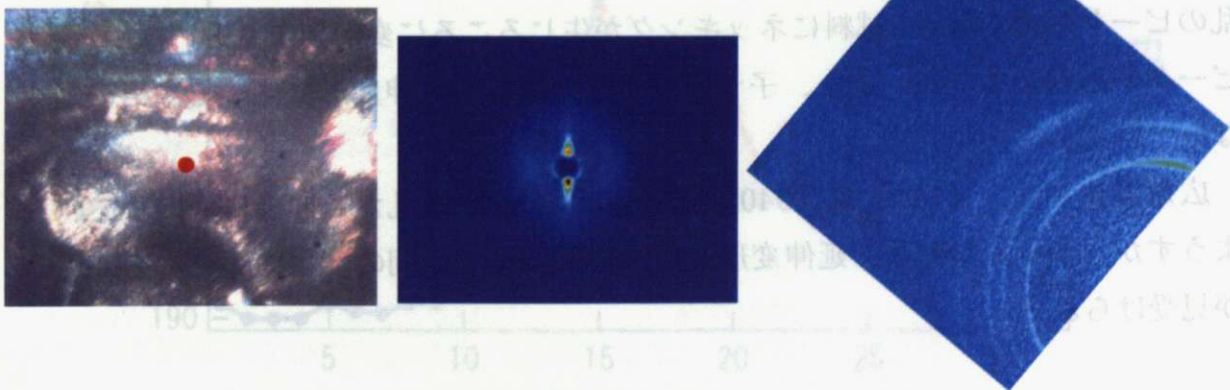
6.2.1 変形過程のX線小角散乱データ



フレーム No.11

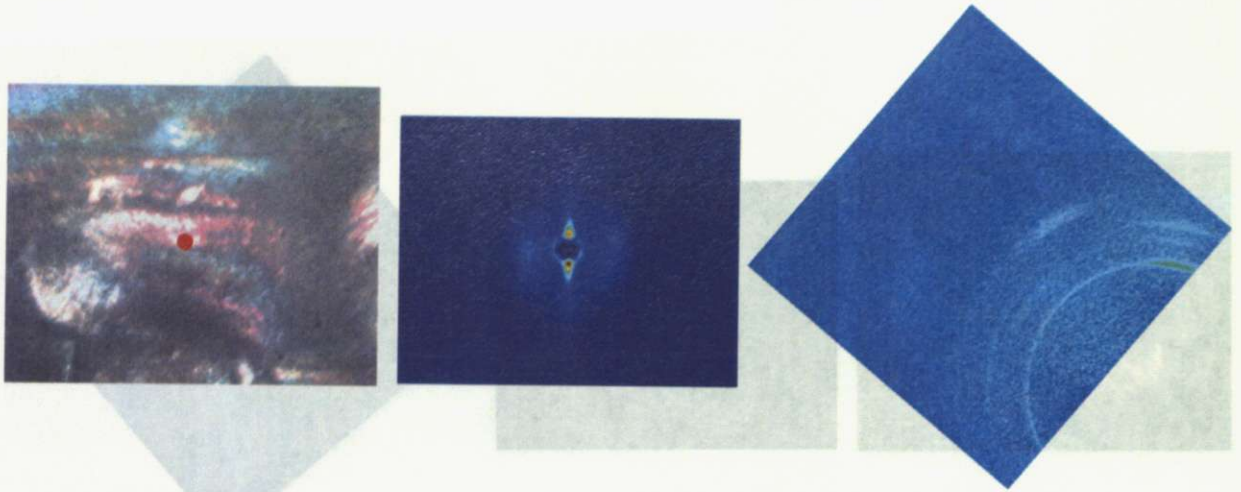


フレーム No.13



フレーム No.15

図6.12 図6.11 における SAXS ピークから得られたイラメウの平均R距離（赤線）と SAXS ピークの動径方向の平均全幅（青線）を SAXS のフレーム順に示した。長周期は 32 フレームすべてのデータを列挙した。



フレーム No.19

図 6.10 アイソタクチック PP 延伸変形過程における偏光顕微鏡像・SAXS 像・WAXS 像：フレーム No.が増えるにつれ延伸が進んでいる。WAXS 像についてはフラットパネルの設置が斜めであるため図のような表示になっている。また、偏光顕微鏡像の赤丸がビーム照射位置を示す。広角散乱像は X 線の入射方向（上流）から見た散乱像だが、小角散乱像は下流からみた散乱像となっている。

延伸方向に現れている、小角散乱は親ラメラからの散乱であると考えられる。またその垂直方向に現れた散乱は子ラメラからの散乱と考えられる。それぞれの散乱の変化の様子には違いが現れており、親ラメラからの散乱は延伸変形に伴って、散乱のピークが弱くなり、試料にネッキングが生じるころに変形前より弱いながらも、ピークが出現している。また、子ラメラからの散乱も延伸変形に伴って次第に弱くなっている。

広角散乱では、(110)、(040)、(130)面の各散乱が延伸後に配向しているようすがわかる。ただし、延伸変形途中から配向までの間の変化にはそれぞれ違いが見受けられる。

6.2.1 延伸変形過程のX線小角散乱データ

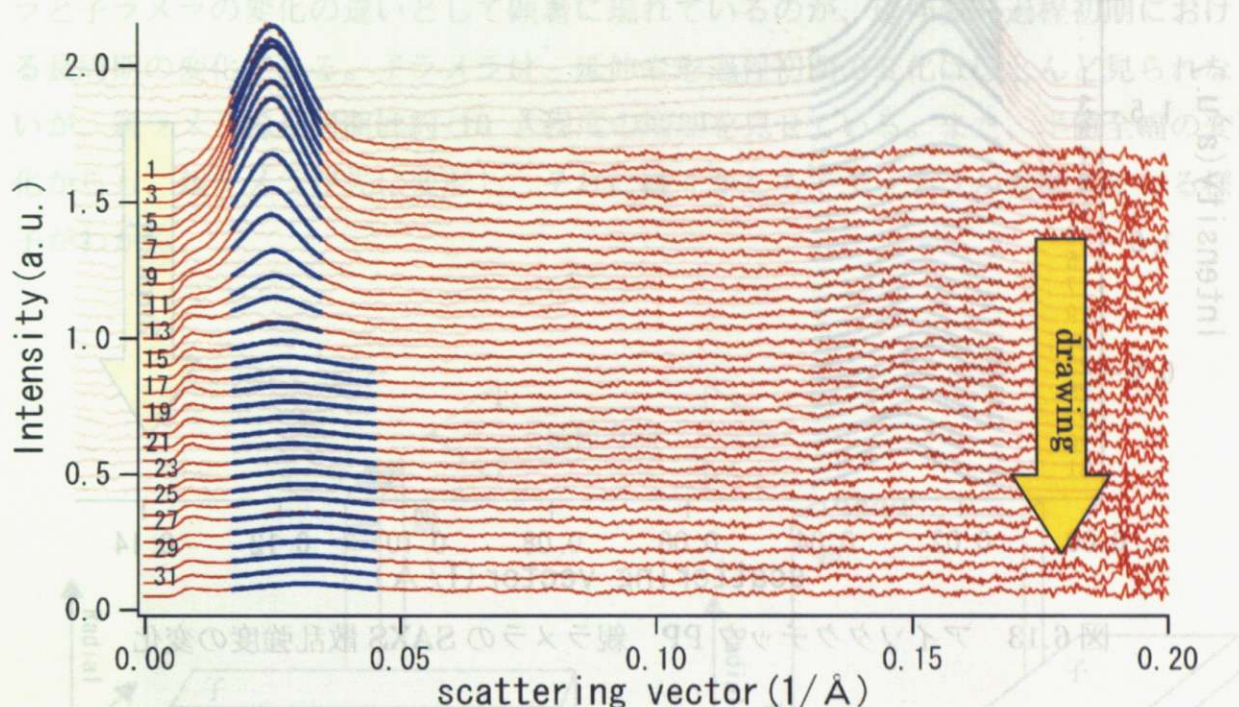


図 6.11 アイソタクチック PP 子ラメラの SAXS 散乱強度の変化

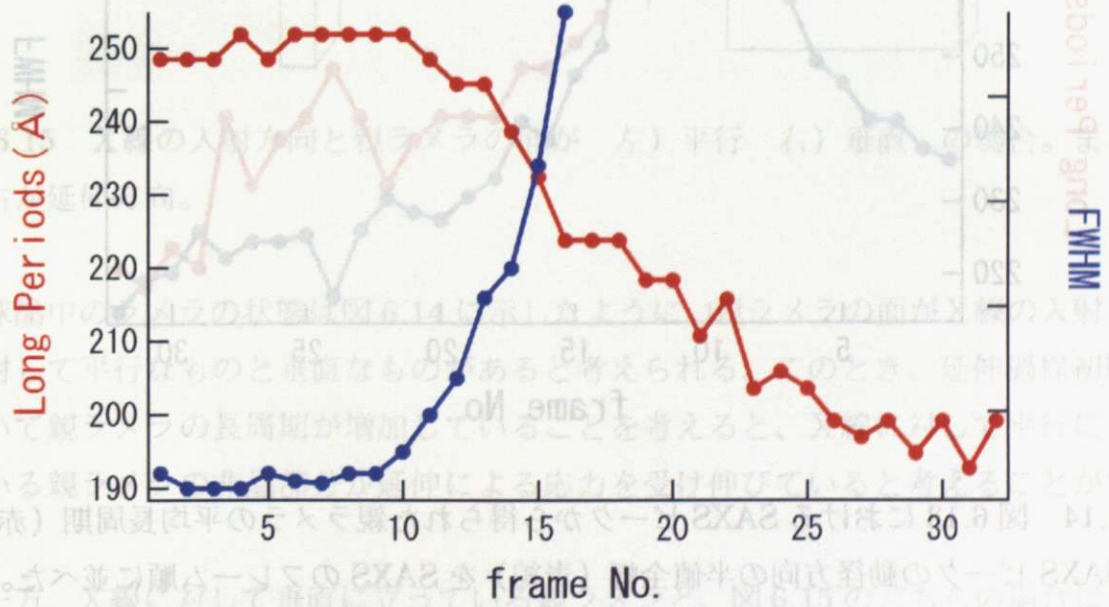


図 6.12 図 6.11 における SAXS ピークから得られた子ラメラの平均長周期 (赤線) と SAXS ピークの動径方向の半値全幅 (青線) を SAXS のフレーム順に並べた。長周期は 32 フレームすべてのデータを列挙した。

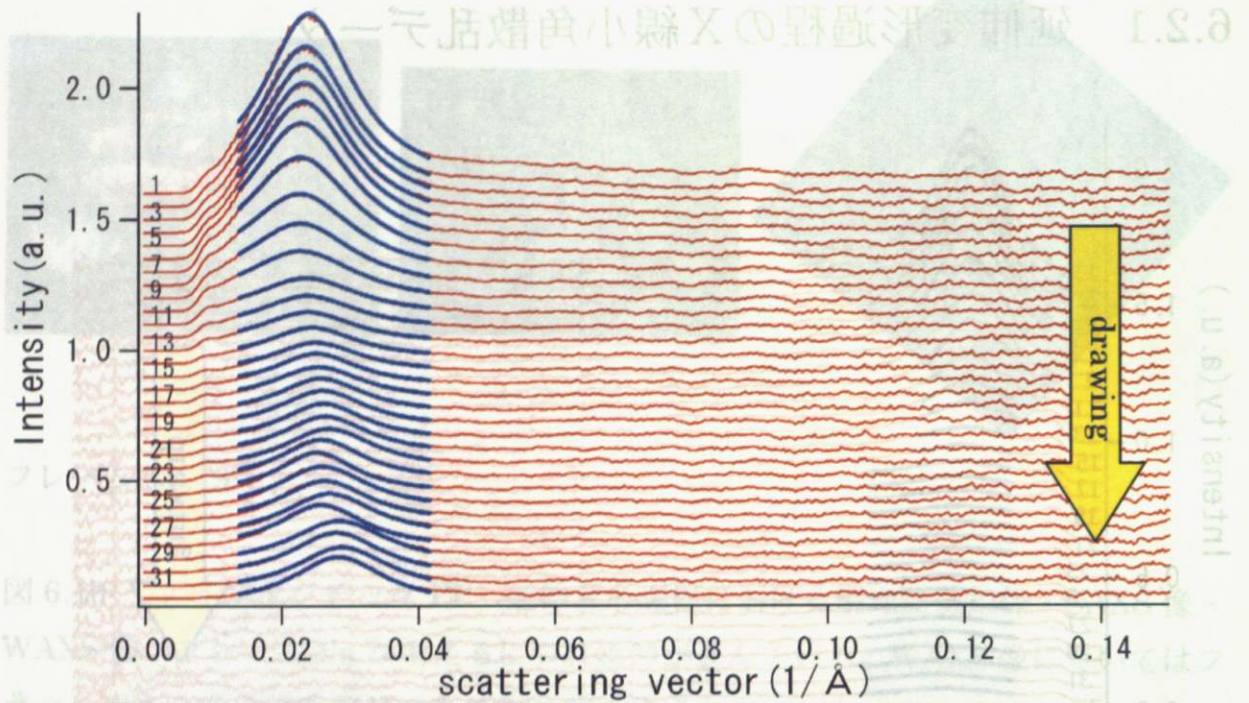


図 6.13 アイソタクチック PP 親ラメラの SAXS 散乱強度の変化

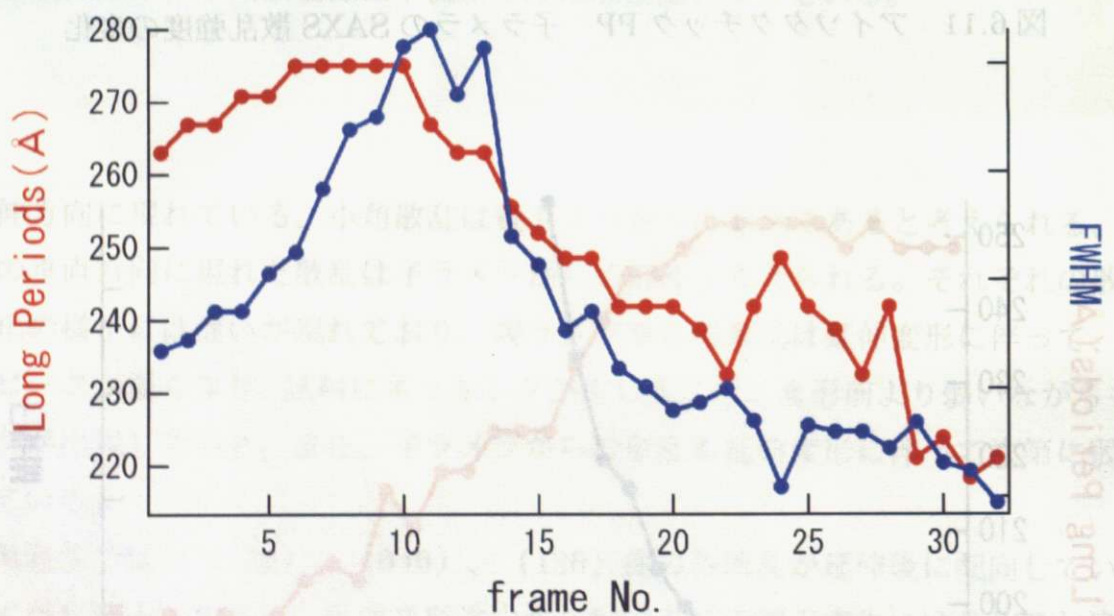


図 6.14 図 6.13 における SAXS ピークから得られた親ラメラの平均長周期 (赤線) と SAXS ピークの動径方向の半値全幅 (青線) を SAXS のフレーム順に並べた。32 フレームすべてのデータを列挙した。

図 6.11 および図 6.12 には、延伸変形過程における小角散乱像からの子ラメラの散乱強度変化と平均長周期の変化、図 6.13 および図 6.14 には同様に親ラメラの延

伸変形過程の変化を示した。それぞれ、10 フレーム目から長周期の現象が見られる。これは、延伸によるラメラ積層構造の破壊を示すものと考えられる。この、親ラメラと子ラメラの変化の違いとして顕著に現れているのが、延伸変形過程初期における長周期の変化である。子ラメラは、延伸変形過程初期の変化はほとんど見られな
いが、親ラメラの長周期は約 10 Å 程度の増加を見せている。また、半値全幅の変化からも、親ラメラが先に変形し、それに続くかたちで子ラメラが変形している様子
がわかる。

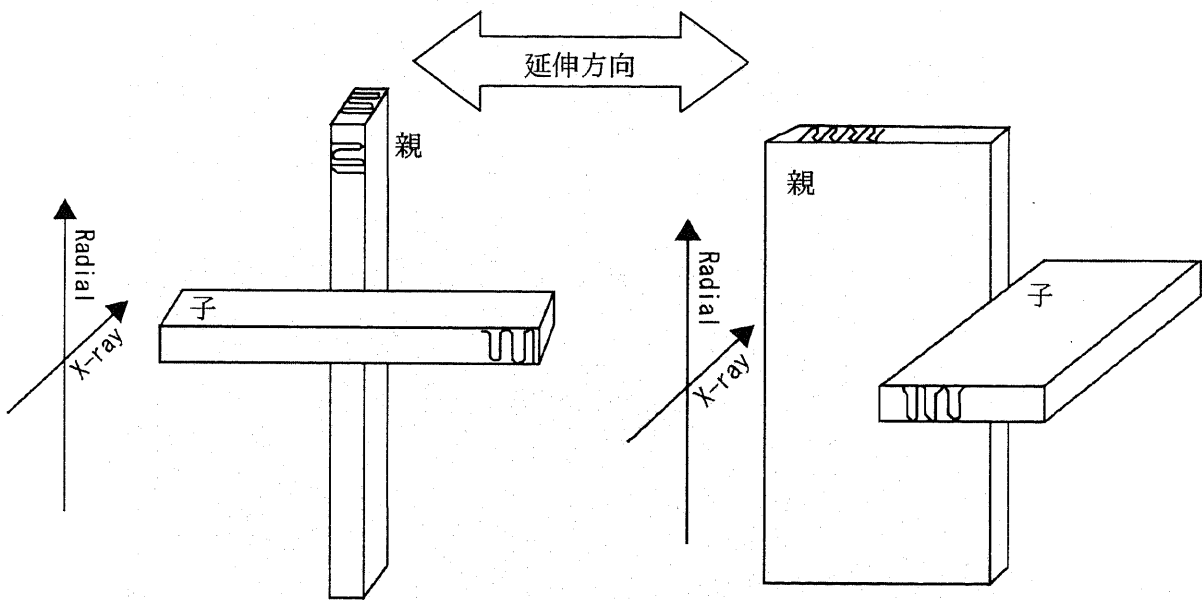


図 6.15 X線の入射方向と親ラメラの面が 左) 平行 右) 垂直 の場合。また、左右が延伸方向。

球晶中のラメラの状態は図 6.14 に示したように、親ラメラの面が X 線の入射方向に対して平行なものと垂直なものがあると考えられる。このとき、延伸過程初期において親ラメラの長周期が増加していることを考えると、X 線に対して平行に立っている親ラメラの非晶部分が延伸による応力を受け伸びていると考えることができる。

一方、X 線に対して垂直に立っている親ラメラと、図 6.15 のどちらの場合における子ラメラも、延伸方向に対して面が平行であるため長周期を増加に向かわせるような応力のかかりかたにはならないと考えられる。

このようにして、延伸初期には応力の影響を受けやすい状態にある非晶部分から

変形が進み、その後ラメラ積層構造の破壊が起こるといふ順で変化が起こっていることが示唆された。

6.2.2 延伸変形過程の X 線広角散乱データ

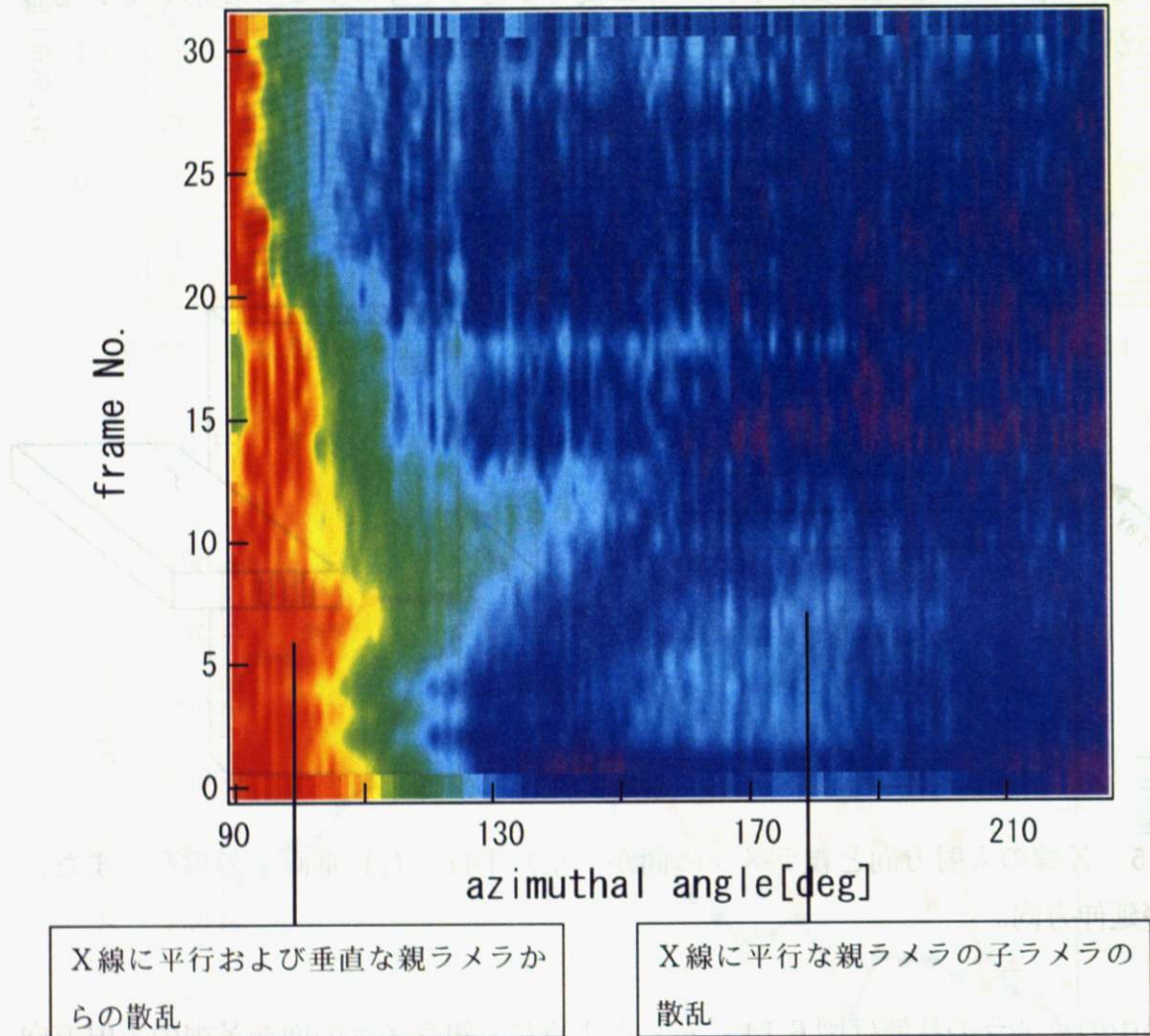


図 6.16 アイソタクチック PP WAXS による (110) 面の散乱の散乱強度変化

図 6.16 は WAXS による (110) 面の散乱の散乱強度変化である。この散乱は、およそ $0^{\circ} \sim 40^{\circ}$ の間に現れている X 線に平行および垂直な親ラメラからの散乱と、 $60^{\circ} \sim 120^{\circ}$ の間に現れている X 線に平行な親ラメラの子ラメラの散乱と考える事が出来る。この過程では親ラメラの配向が次第にそろっていく様子が分かる。X 線に平行な親ラメラの子ラメラはフレーム No.10 くらいまで次第に減少していくことから、少しずつ親ラメラと同じ配向になっている可能性がある。

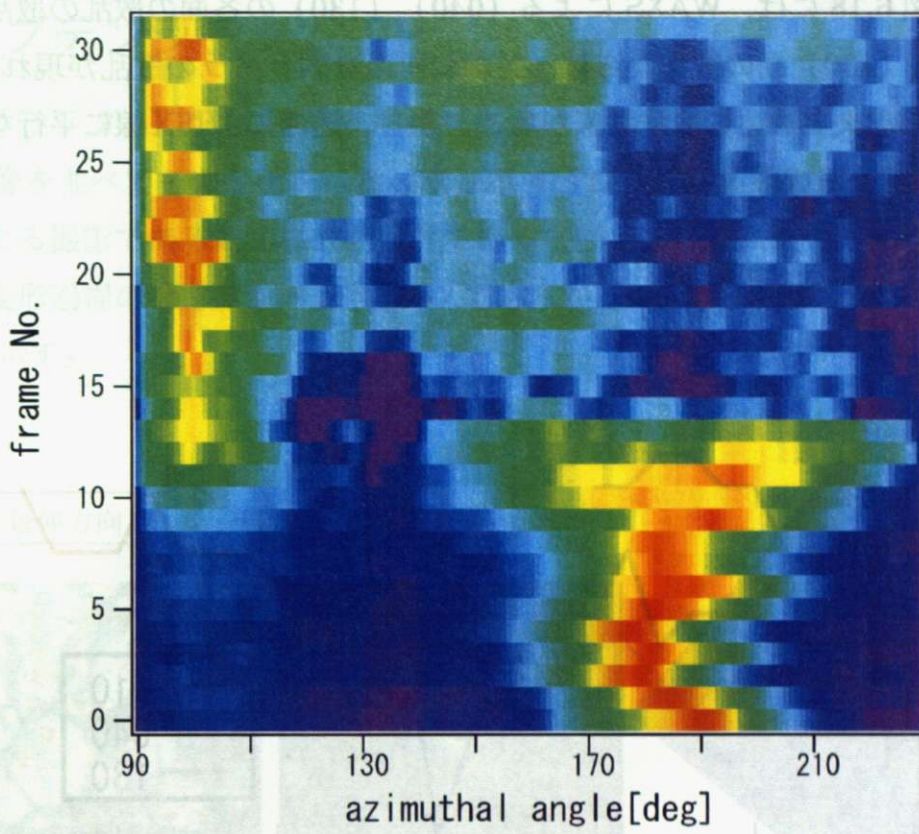


図 6.17 アイソタクチック PP WAXS による (040) 面の散乱の散乱強度変化

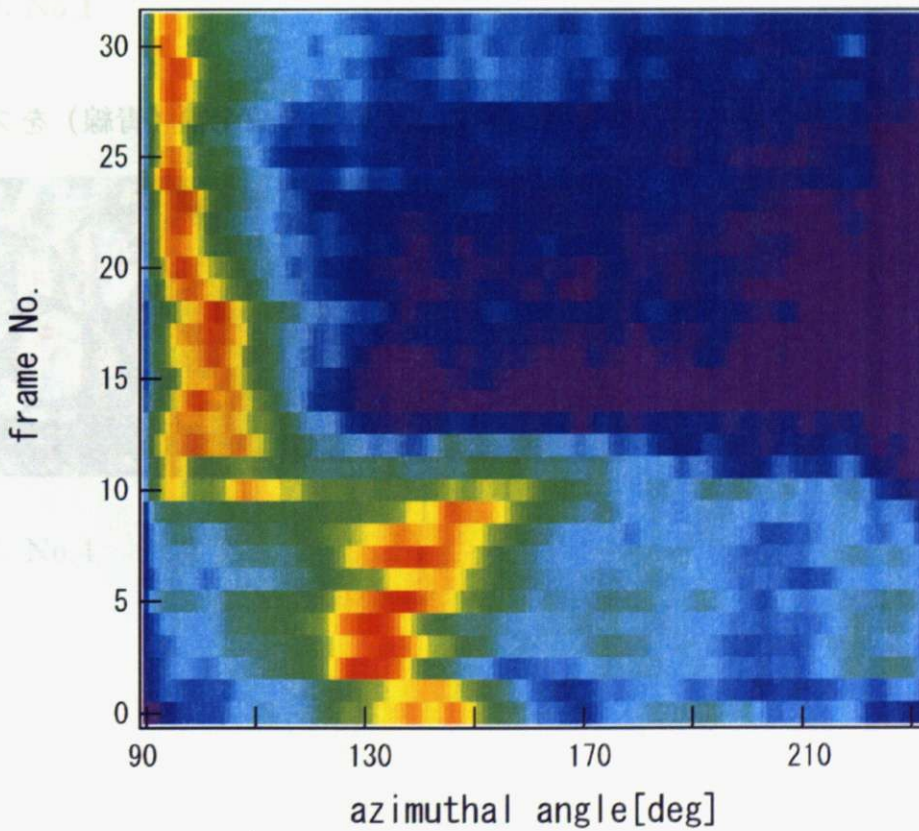


図 6.18 アイソタクチック PP WAXS による (130) 面の散乱の散乱強度変化

図 6.17、図 6.18 には、WAXS による (040) (130) の各面の散乱の散乱強度変化を示した。(130) 面の散乱からは、X 線に垂直な親ラメラの散乱が現れている。フレーム No.10 まで次第に散乱が広がることから、延伸により X 線に平行な方向へと少しずつ回転しその後配向することを示している。

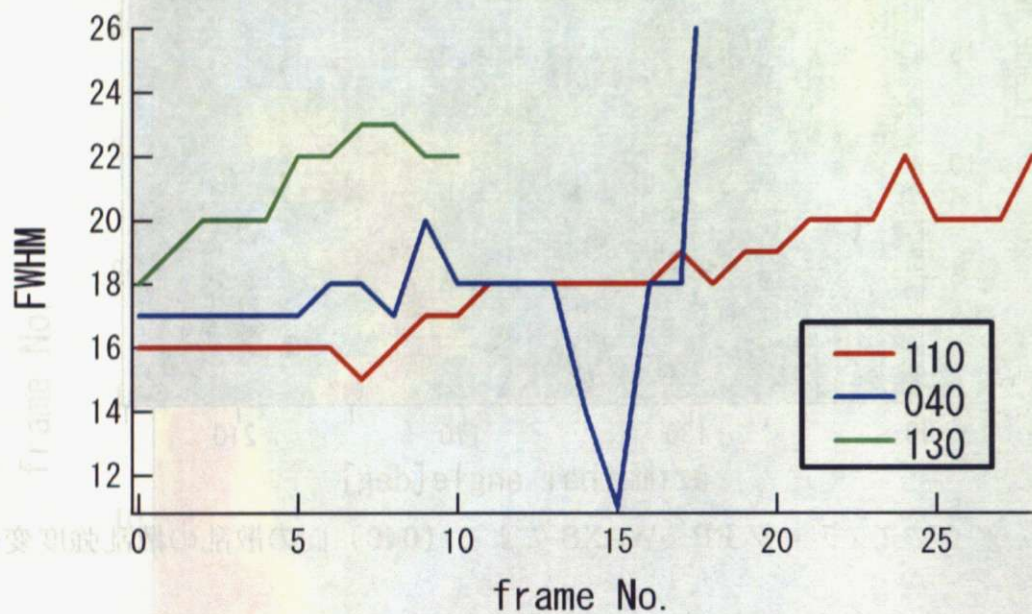
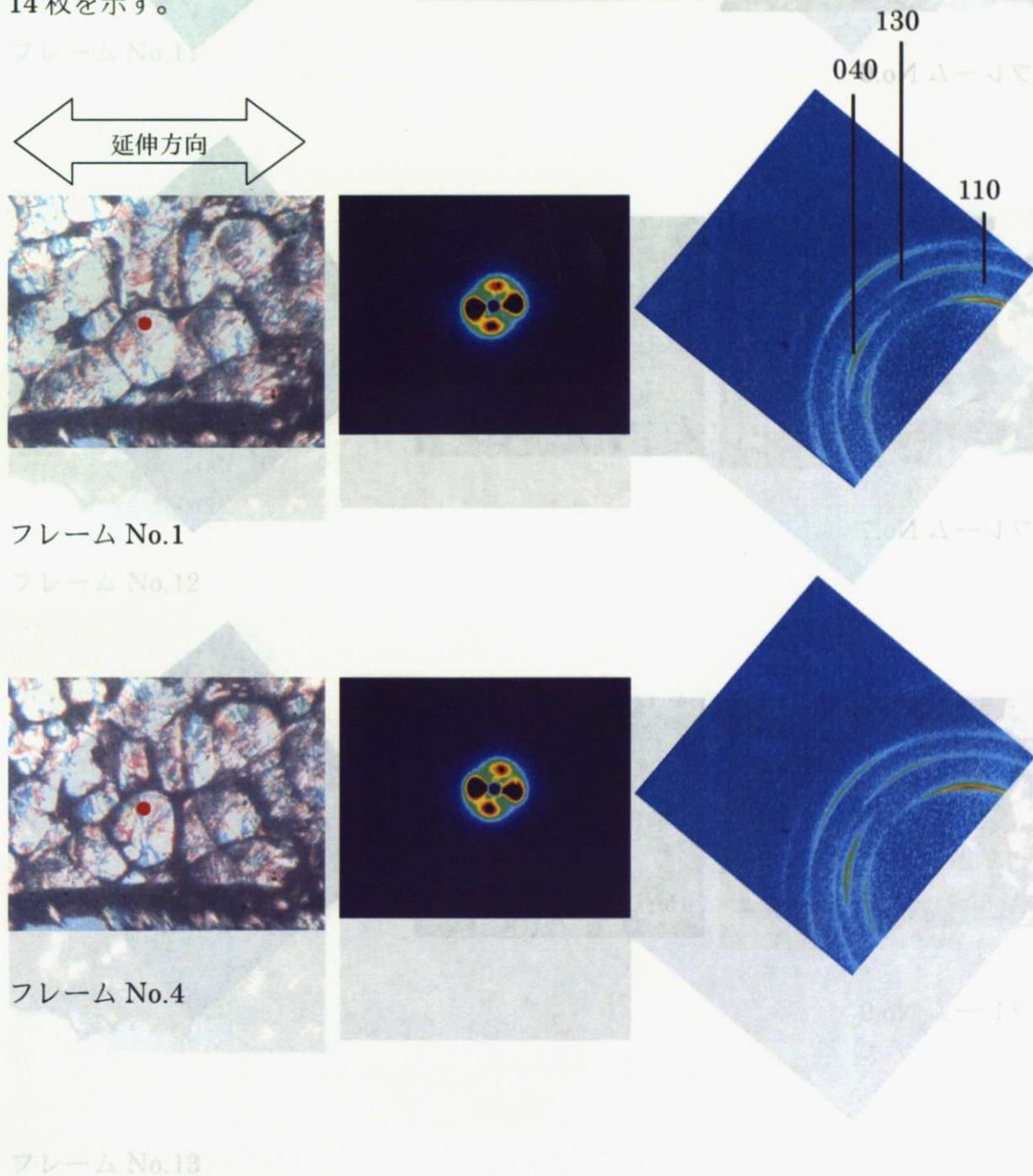
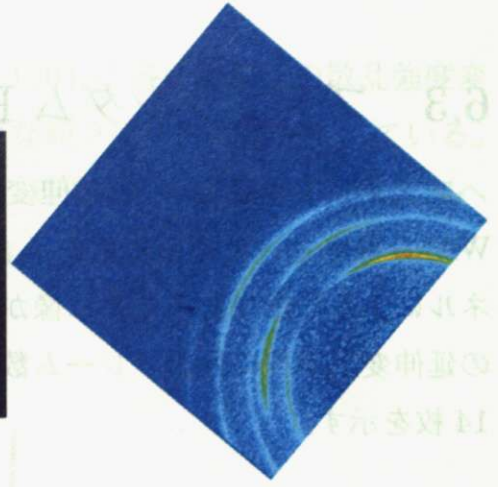
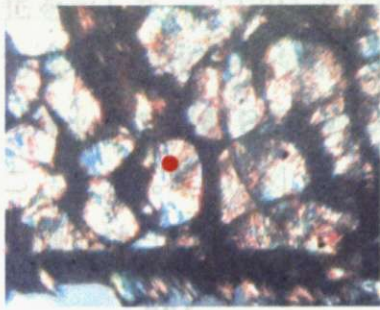


図 6.19 WAXS ピークから得られた各面の動径方向の半値全幅 (青線) をフレーム順に並べた。

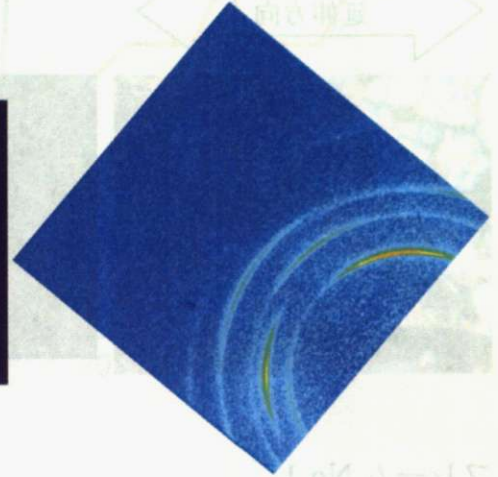
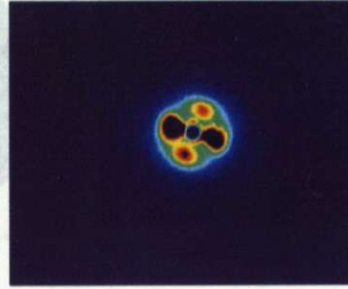
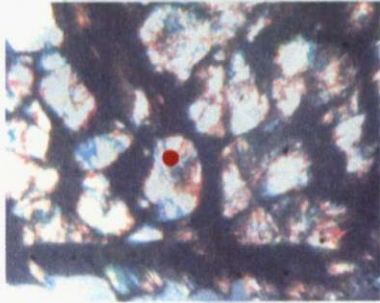
6.3 ブテンランダム PP

ブテンランダム PP の延伸変形過程における偏光顕微鏡像と SAXS 像および WAXS 像を並べてその変化を示す。同時に、延伸変形過程の WAXS 像はフラットパネルによる撮影であるために像がかけている（図 6.1、図 6.2、図 6.3）。また、この延伸変形過程の撮影フレーム数は 37 であるが、ここではより変化が見られる画像 14 枚を示す。

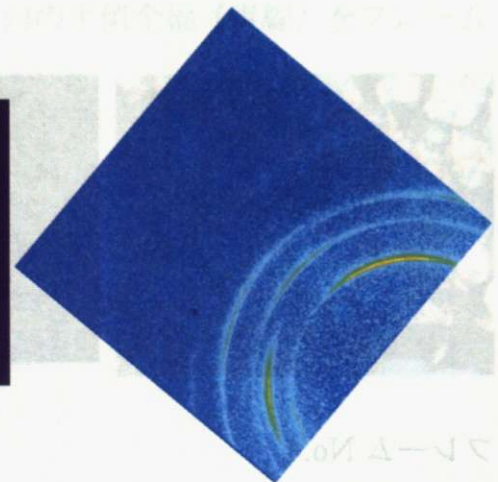
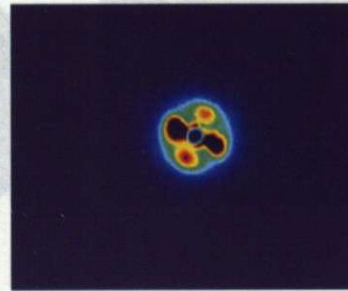
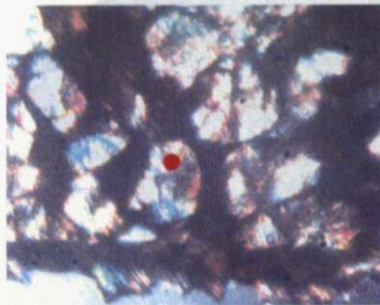




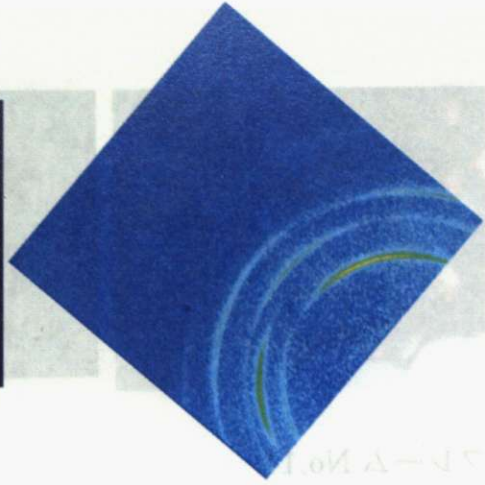
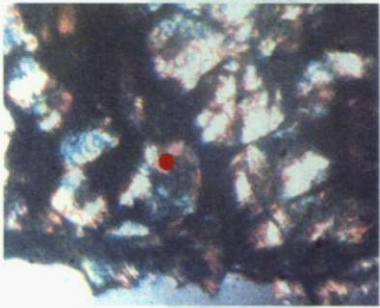
フレーム No.6



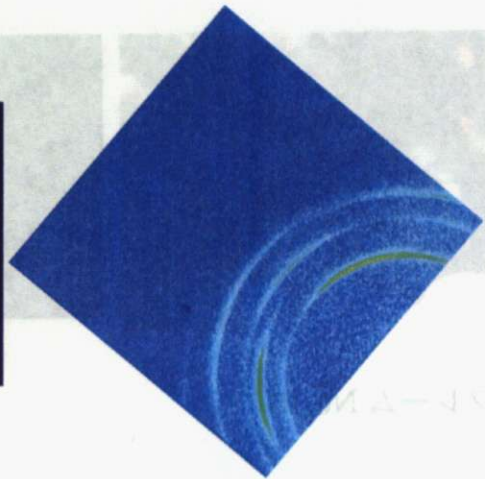
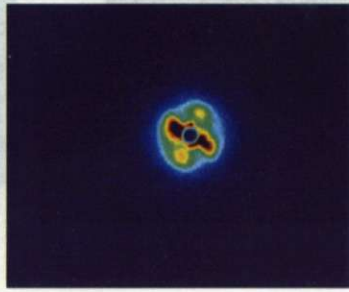
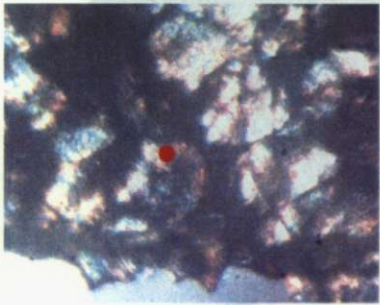
フレーム No.7



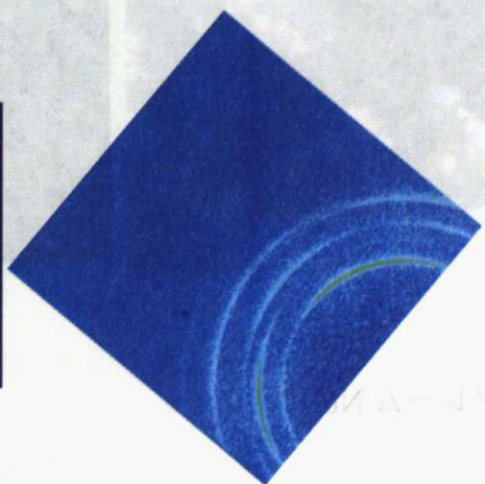
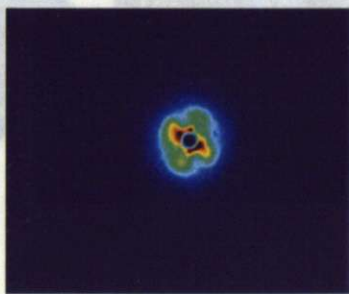
フレーム No.9



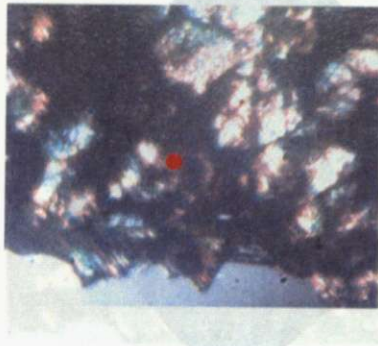
フレーム No.11



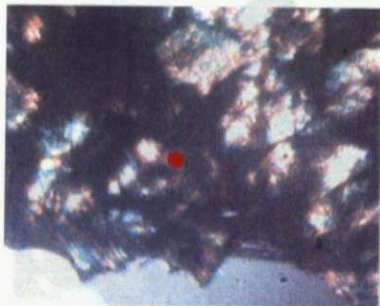
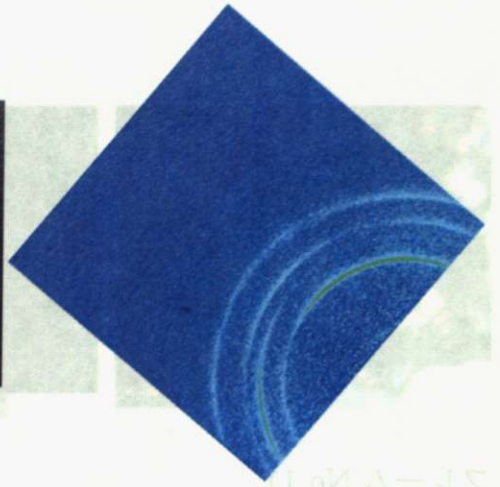
フレーム No.12



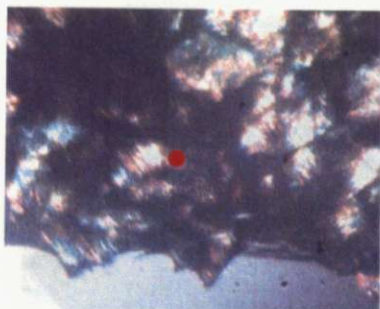
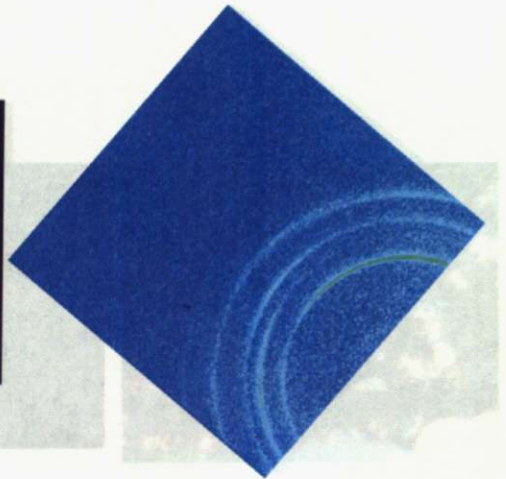
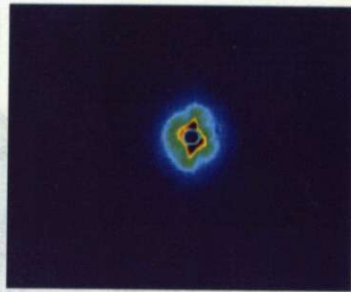
フレーム No.13



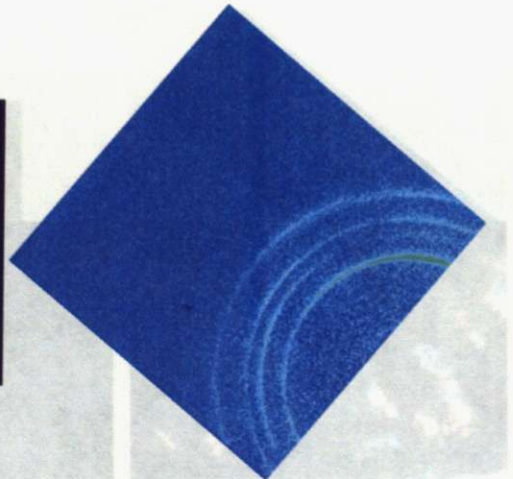
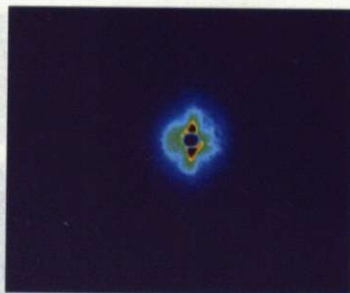
フレーム No.14
フレーム No.6

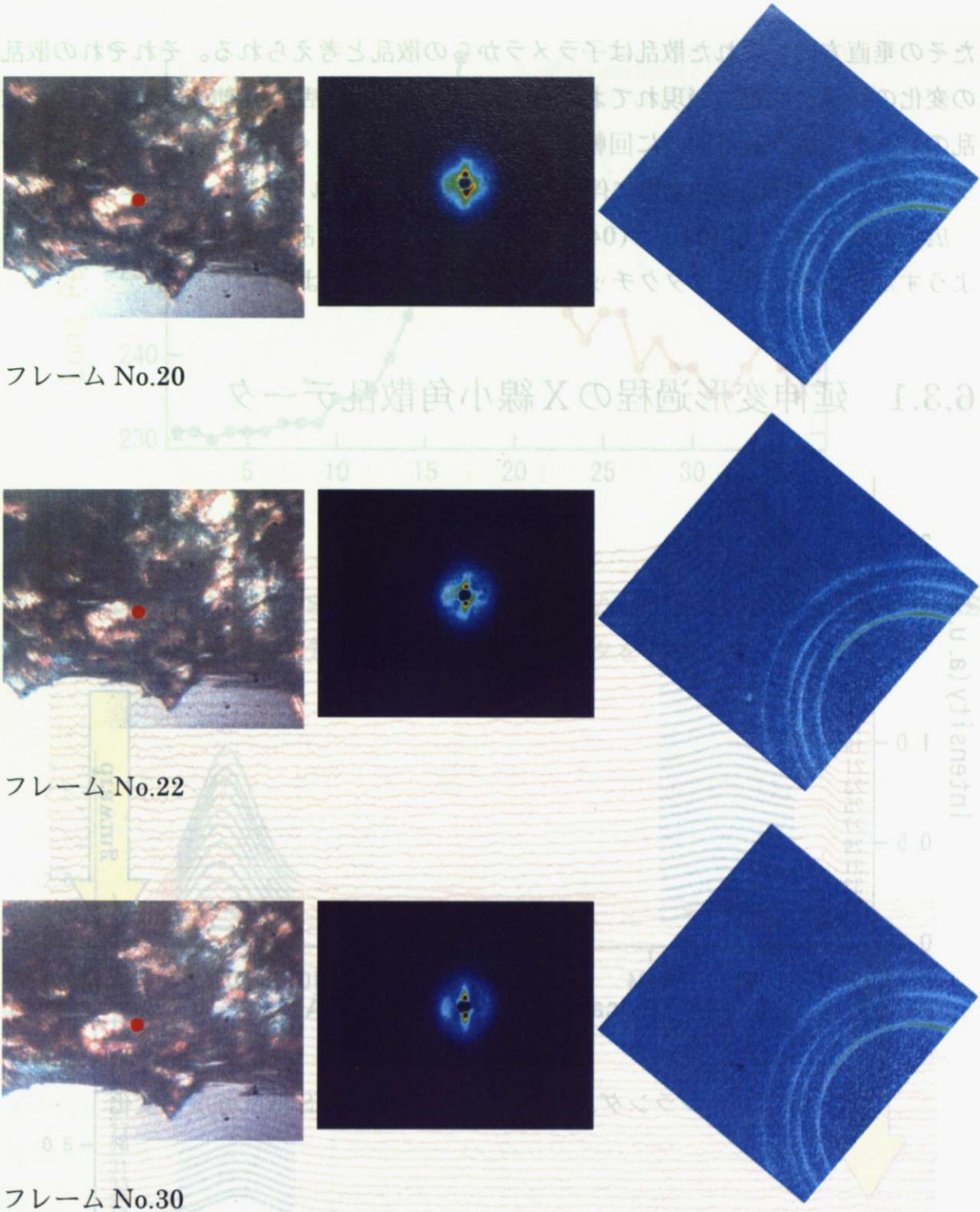


フレーム No.15



フレーム No.17





フレーム No.20

フレーム No.22

フレーム No.30

図 6.20 プテンランダム PP 延伸変形過程における偏光顕微鏡像・SAXS 像・WAXS 像：フレーム No.が増えるにつれ延伸が進んでいる。WAXS 像についてはフラットパネルの設置が斜めであるため図のような表示になっている。また、偏光顕微鏡像の赤丸がビーム照射位置を示す。広角散乱像はX線の入射方向（上流）から見た散乱像だが、小角散乱像は下流からみた散乱像となっている。

延伸方向に現れている、小角散乱は親ラメラからの散乱であると考えられる。ま

たその垂直方向に現れた散乱は子ラメラからの散乱と考えられる。それぞれの散乱の変化の様子には違いが現れており、親ラメラからの散乱は延伸変形に伴って、散乱のピーク位置が時計回りに回転しながら、弱まっていく様子が分かる。また、子ラメラからの散乱は延伸変形に伴って次第に弱くなっている。

広角散乱では、(110)、(040)、(130)面の各散乱が延伸後に配向しているようすがわかるがアイソタクチックPPほどの配向秩序はみられない。

6.3.1 延伸変形過程のX線小角散乱データ

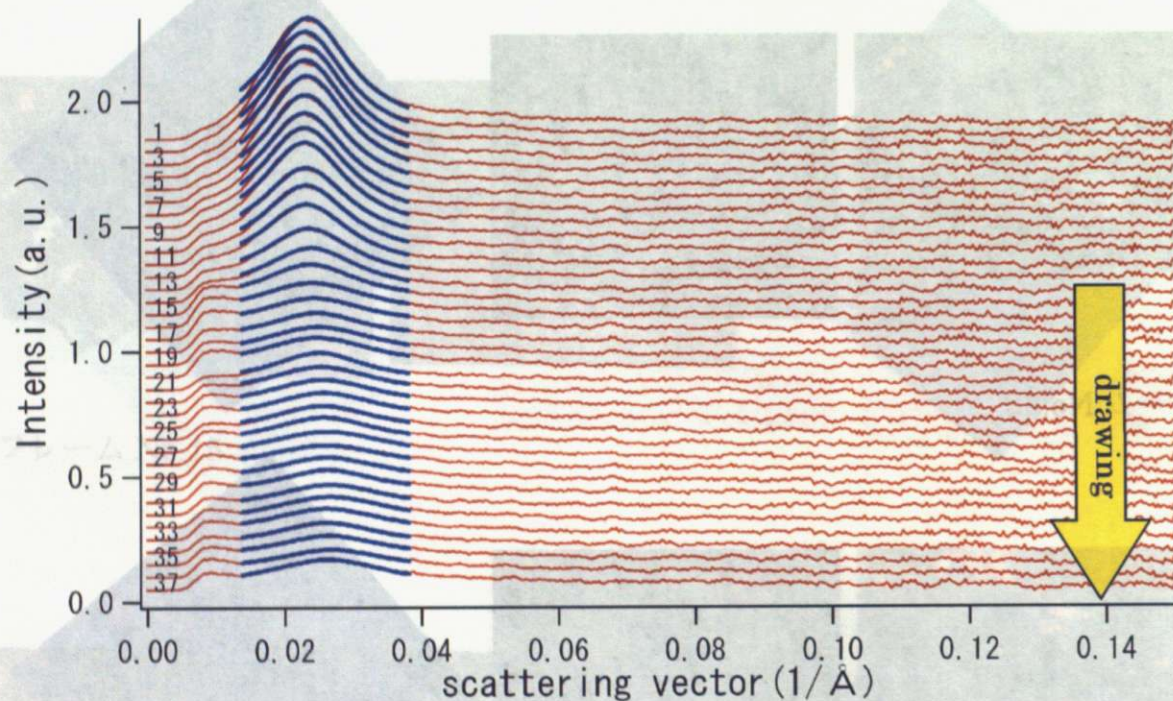


図 6.21 ブテンランダムPP 子ラメラの SAXS 散乱強度の変化

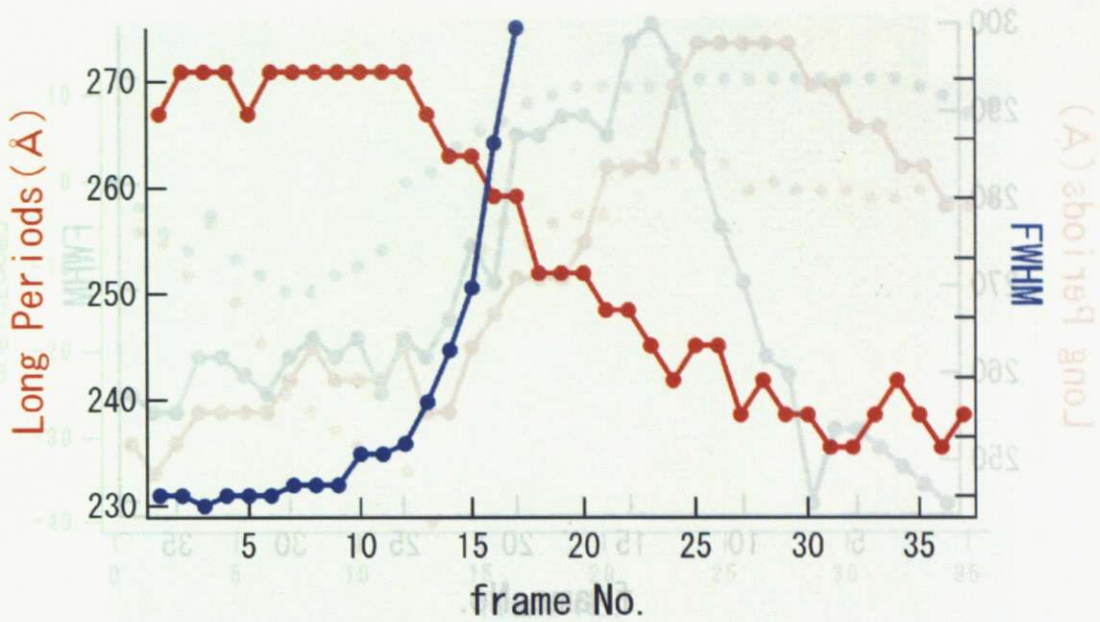


図 6.25 小角散乱ピークの回転 青：子ラメラのピーク 赤：親ラメラのピーク

図 6.22 図 6.20 における SAXS ピークから得られた子ラメラの平均長周期を SAXS のフレーム順に並べた。37 フレームすべてのデータを列挙した。

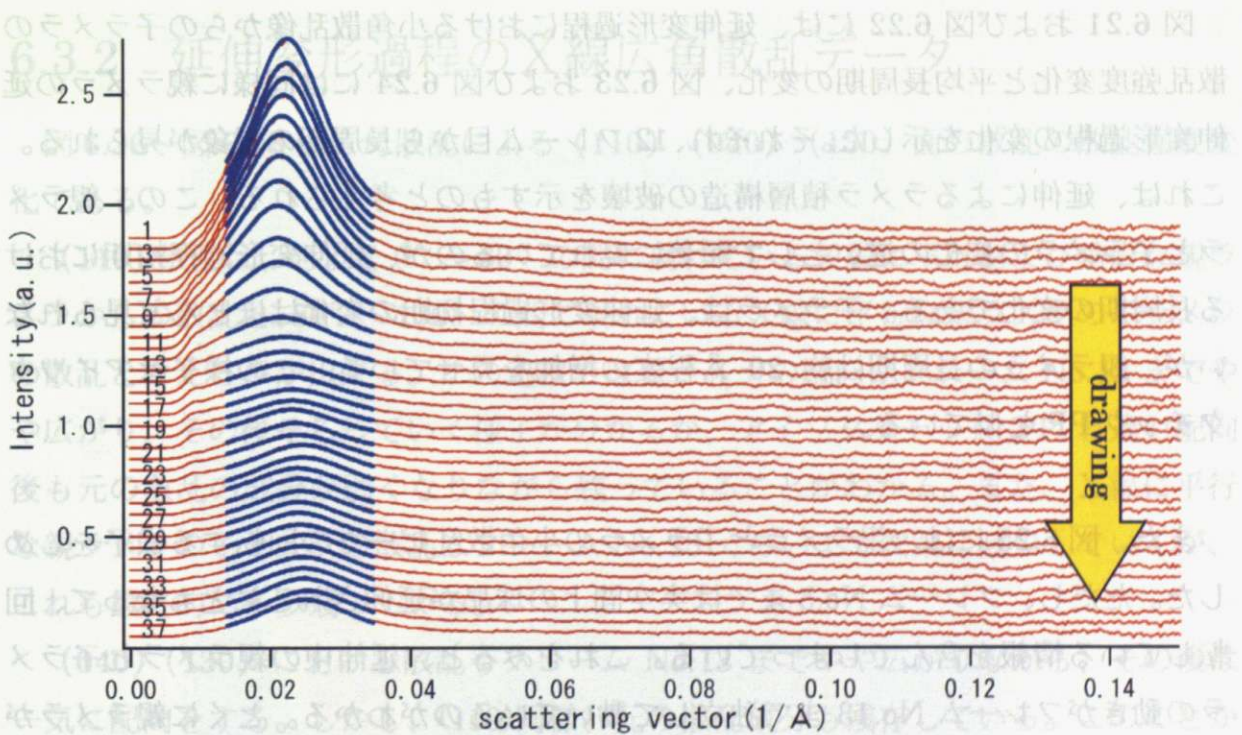


図 6.23 プテンランダム PP / 親ラメラの SAXS 散乱強度の変化

少ないながら広く分布すると考えられる。

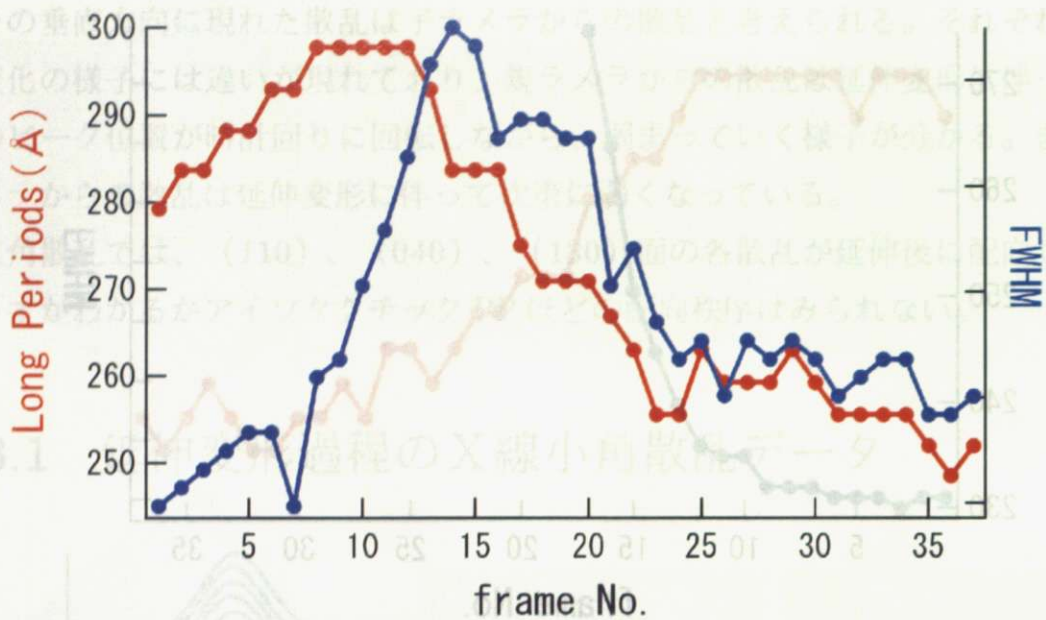


図 6.24 図 6.22 における SAXS ピークから得られた親ラメラの平均長周期を SAXS のフレーム順に並べた。37 フレームすべてのデータを列挙した。

図 6.21 および図 6.22 には、延伸変形過程における小角散乱像からの子ラメラの散乱強度変化と平均長周期の変化、図 6.23 および図 6.24 には同様に親ラメラの延伸変形過程の変化を示した。それぞれ、12 フレーム目から長周期の現象が見られる。これは、延伸によるラメラ積層構造の破壊を示すものと考えられる。この、親ラメラと子ラメラの変化の違いとして顕著に現れているのが、延伸変形過程初期における長周期の変化である。子ラメラは、延伸変形過程初期の変化はほとんど見られないが、親ラメラの長周期は約 20 Å 程度の増加を見せている。この様子はアイソタクチック PP と似ている。

また、図 6.25 には、親ラメラと子ラメラの小角散乱ピークの回転する様子をしめした。ただし、フレーム No.5 までは実空間上の球晶が延伸されるにともなって、回転している情報を含んでしまっている。これをみると、延伸中の親ラメラと子ラメラの動きがフレーム No.13 まで独立して動いているのがわかる。とくに親ラメラが回転を続けている。

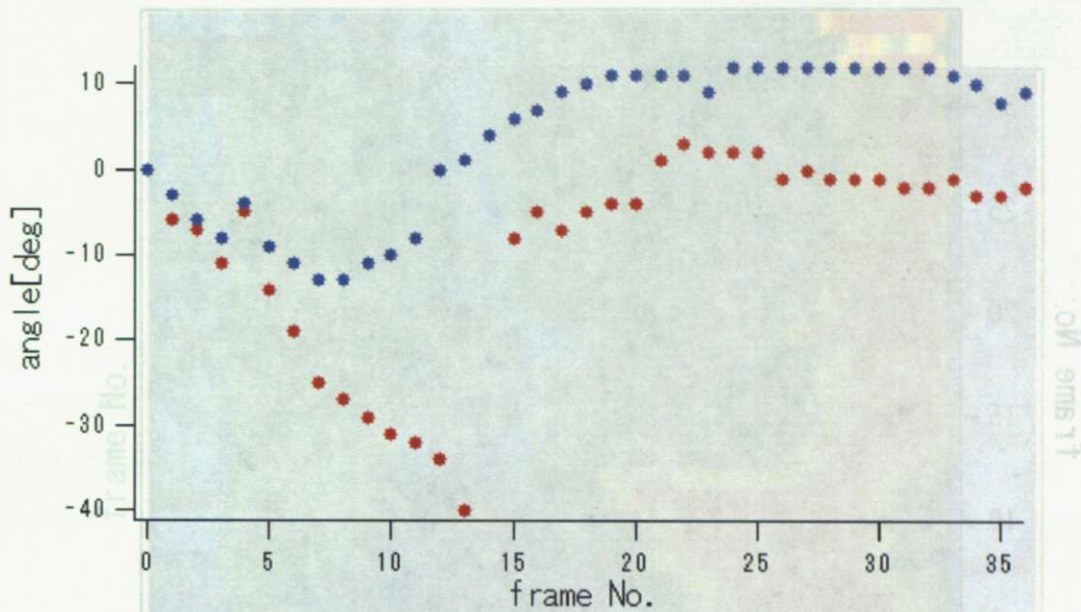


図 6.25 小角散乱ピークの回転 青：子ラメラのピーク 赤：親ラメラのピーク
 角度の基準はそれぞれの初期のピーク位置を 0° としてある。

6.3.2 延伸変形過程の X線広角散乱データ

図 6.26～図 6.28 は広角散乱による (110) (040) (130) 面の散乱の散乱強度変化である。

(110) 散乱は、およそ $0^\circ \sim 60^\circ$ の間に現れている X線に平行および垂直な親ラメラからの散乱と、 $80^\circ \sim 130^\circ$ の間に現れている X線に平行な親ラメラの子ラメラの散乱と考える事が出来る。この過程では親ラメラの配向がフレーム No.13 までやや広がり、その後そろっていく様子が分かるが、アイソタクチック PP と違い配向後も元の散乱の成分が弱くなりながら残っていることがわかる。また、X線に平行な親ラメラの子ラメラの散乱はフレーム No.13 くらいまで次第に減少していくが、これも最終的に多少残っている。

(040) (130) における散乱もフレーム No.13 までやや広がりながら、その後は一気に配向をする。しかし、(110)同様、元の散乱成分も残存している。このことから、延伸初期から多くのラメラはやや配向秩序を崩しながら進み、フレーム No.13 で一気に配向が進むと考えられる。また、その後は、元の配向状態に近いラメラも少ないながら広く分布すると考えられる。

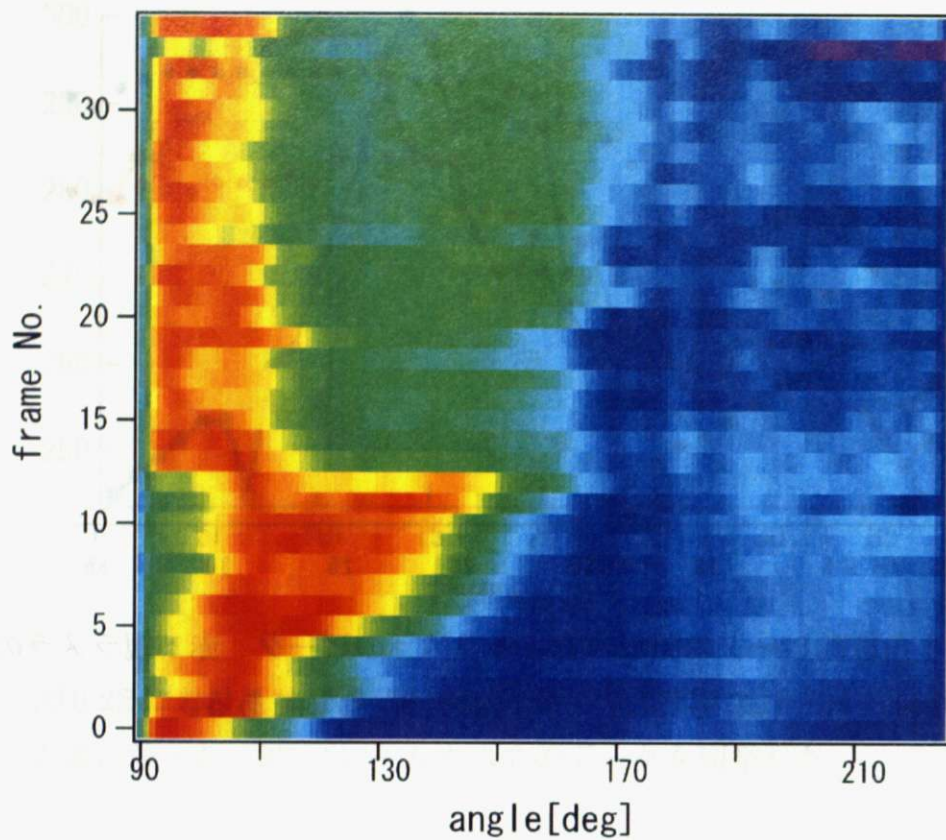


図 6.26 プテンランダム PP WAXS による (110) 面の散乱の散乱強度変化

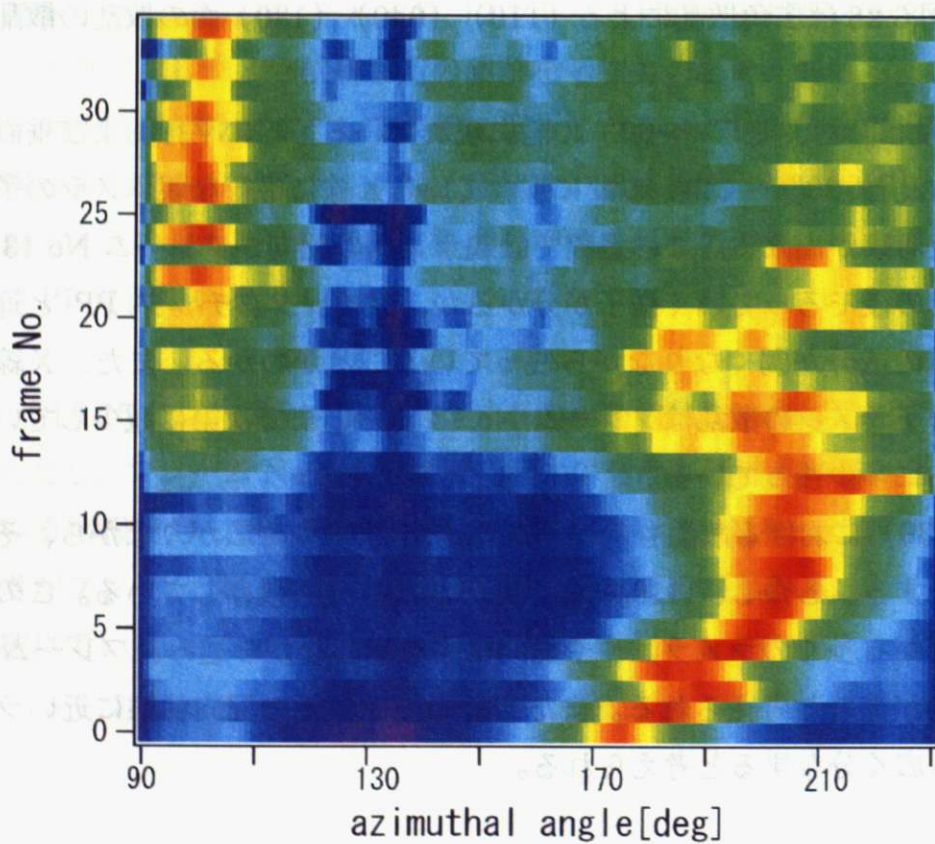


図 6.27 プテンランダム PP WAXS による (040) 面の散乱の散乱強度変化

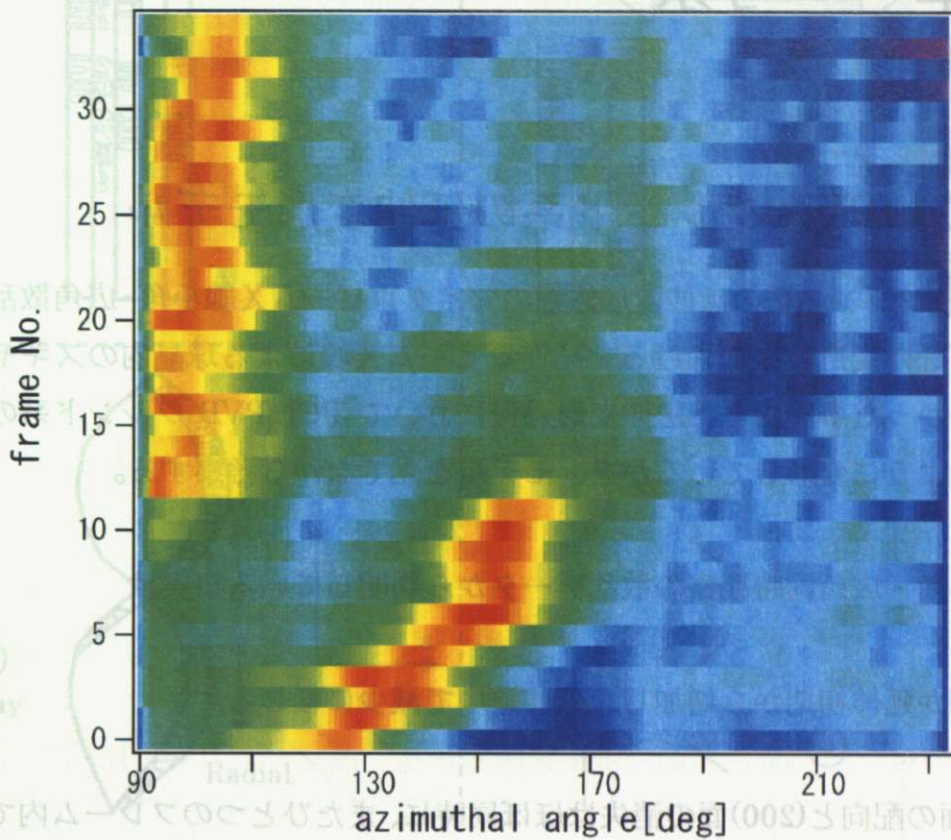


図 6.28 プテンランダム PP WAXS による (130) 面の散乱の散乱強度変化

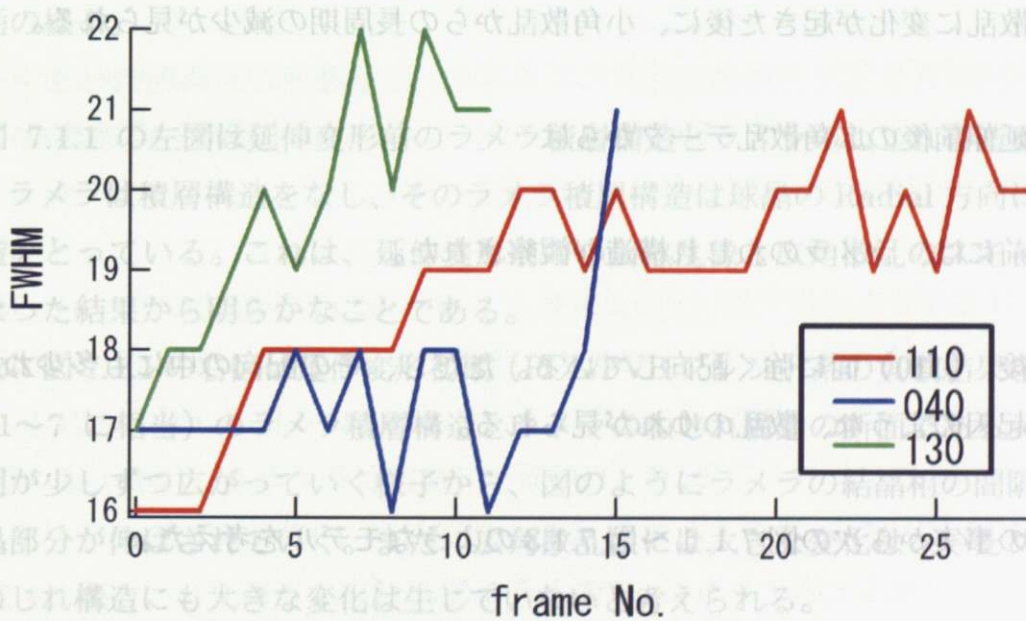


図 6.29 WAXS ピークから得られた各面の動径方向の半値全幅 (青線) をフレーム順に並べた。

第7章 考察

7.1 PCL/PVB ブレンド系の延伸変形モデル

PCL/PVB ブレンド系の延伸変形過程のマイクロビームX線小角・広角散乱同時測定および、延伸変形前後におけるマイクロビームX線による球晶内のスキヤニングによって分かった事実から、延伸変形過程において PCL/PVB ブレンド系のラメラ構造がどのように変形しているかを、モデルを立てながら考察する。

まず、小角・広角同時観察の散乱データから判明している事実は

- ・ 長周期が延伸初期から増加し、延伸途中で減少に転じる。
- ・ (110)面の配向と(200)面の消失はほぼ同時に、またひとつのフレーム内で急激に起きている。
- ・ 広角散乱に変化が起きた後に、小角散乱からの長周期の減少が見られる。

また、延伸前後の広角散乱データからは

- ・ 延伸前には、ラメラのねじれ構造が観察された。
- ・ 延伸後、(110)面に強く配向している。ただし、その配向の中にも多少ねじれ構造起因のような、散乱のゆれが見られる。

これらの事実から次の図 7.1.1～図 7.1.3 のようなモデルを考えた。

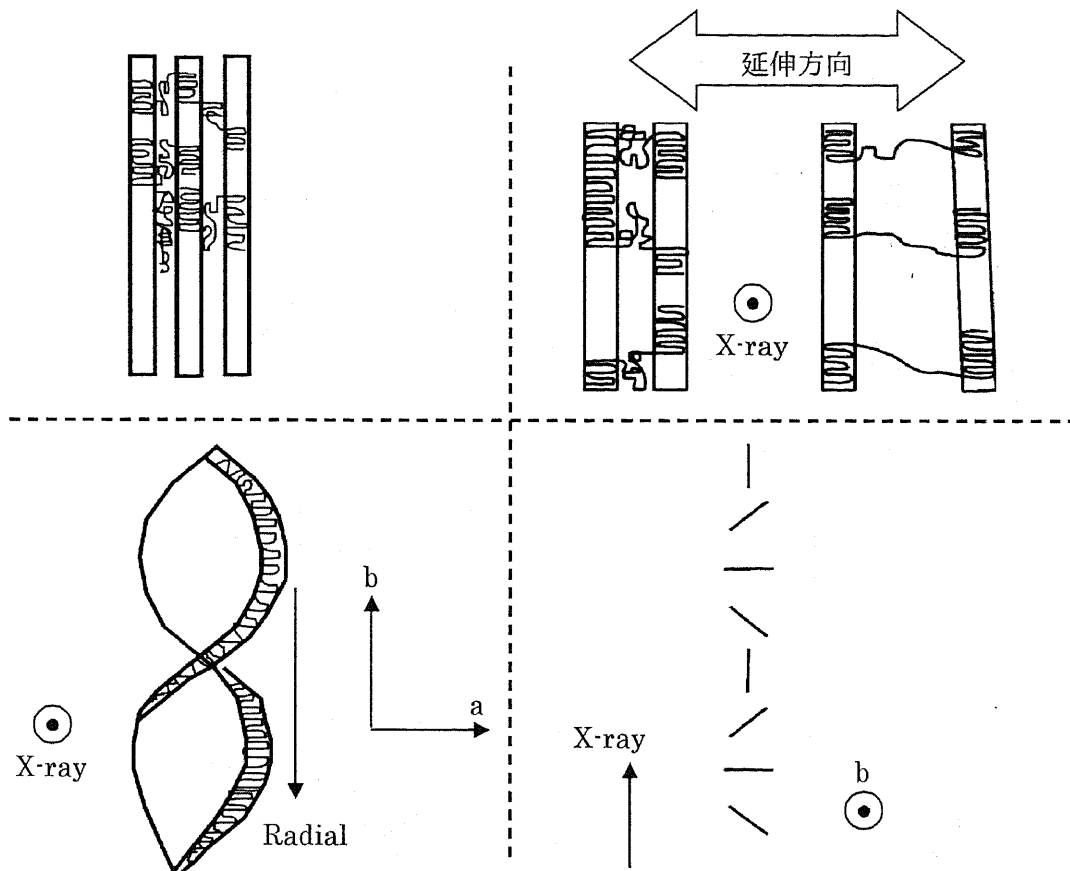


図 7.1.1 PCL/PVB ブレンド系 延伸変形モデル 左) 延伸変形前のラメラ積層構造とラメラのねじれ構造 右) 延伸変形初期のラメラ構造とラメラのねじれ構造の断面の様子。

図 7.1.1 の左図は延伸変形前のラメラ積層構造とラメラのねじれ構造を表している。ラメラは積層構造をなし、そのラメラ積層構造は球晶の Radial 方向にねじれた構造をとっている。これは、延伸変形前の小角散乱像と広角散乱のスキャンングを行なった結果から明らかである。

次に図 7.1.1 の右図は延伸変形初期 (PCL/PVB ブレンド系の実験結果のフレーム No.1~7 に相当) のラメラ積層構造とラメラのねじれ構造の断面である。ラメラ長周期が少しずつ広がっていく様子から、図のようにラメラの結晶相の間隔が開き、非晶部分が伸ばされていく。また、広角散乱像には大きな変化はないため、ラメラのねじれ構造にも大きな変化は生じていないと考えられる。

第7章

7.1 PCL/PVBブレンド系の延伸変形

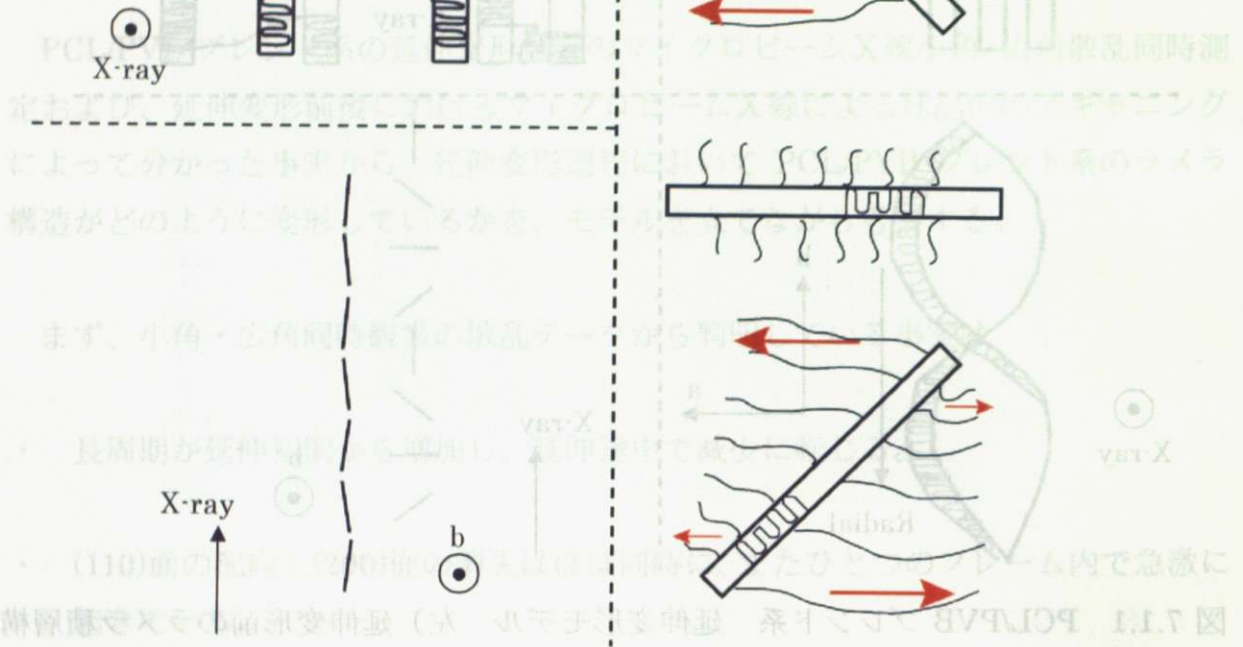


図 7.1.2 PCL/PVB ブレンド系 延伸変形モデル 左) 延伸変形過程中期のラメラ積層構造とラメラのねじれ構造の変化 右) ラメラのねじれ構造の一部を断面で見た様子。延伸方向は左右方向である。

図 7.1.2 は延伸変形過程中期 (PCL/PVB ブレンド系の実験結果のフレーム No.8 に相当) のラメラ積層構造とラメラのねじれ構造の変化である。ちょうどこのフレームで長周期は伸びきり、図のように非晶部分が伸びている様子が考えられる。また、広角散乱はこのフレームで急激に(110)面への配向が強くなり、(200)面の散乱はほとんど消えてしまう。このことから、ねじれ構造は図 7.1.2 の左図のように(110)方向の配向が強くなると考えられる。このような配向が起こる要因として図 7.1.2 の右図が考えられる。図のようにラメラのねじれが延伸方向に対して一定の角度を持っている部分と、延伸方向に平行な部分と考えた場合、一定の角度を持っている部分は非晶部分が伸ばされる。このとき、その張力は均一ではなく、図の赤矢印の大きさを表されるように不均一でラメラの結晶部を直立させる力になると考えられる。

この結果としてねじれ構造が図 7.1.2 の左図のように (110) に配向した形になると考えられる。しかしながら、延伸後の広角散乱像からねじれ構造が多少残っている状態が見られたことから、図のように断面図はゆれを持つと考えられる。

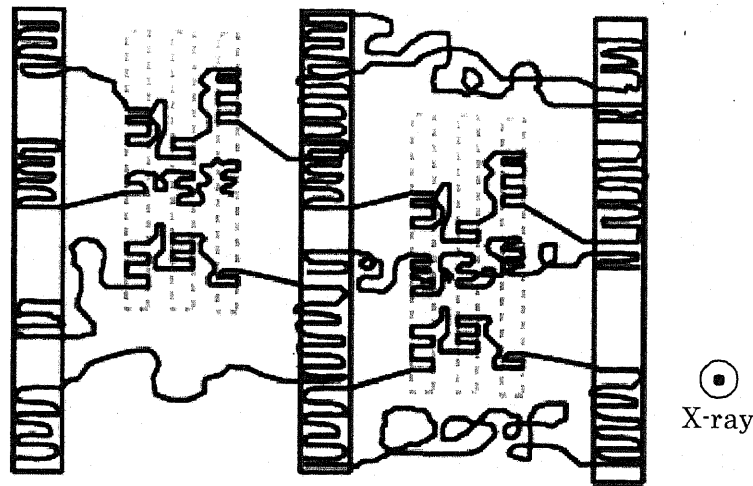


図 7.1.3 PCL/PVB ブレンド系 延伸変形モデル 延伸変形後のラメラ積層構造

図 7.1.3 は延伸変形過程後期 (PCL/PVB ブレンド系の実験結果のフレーム No.9 ~に相当) のラメラ積層構造とラメラのねじれ構造の変化である。長周期は減少を始めており、この理由として図 7.1.3 が考えられる。これは、延伸により非晶部分が強く引き伸ばされていく過程で、本来のラメラ結晶の間に、より長周期の小さいラメラ積層構造が構築されるという、延伸結晶化である。DSC 測定からも延伸後の試料中には結晶層の厚みの薄いラメラが形成されていることがわかっている。また、ラメラのねじれ構造に関しては、広角散乱の延伸後期の変化はほとんど見られないため前の状態が維持されていると考えられる。

7.2 アイソタクチック PP の延伸変形モデル

アイソタクチック PP の延伸変形過程のマイクロビーム X 線小角・広角散乱同時測定によって分かった事実から、延伸変形過程においてアイソタクチック PP のラメラ構造がどのように変形しているかを、モデルを立てながら考察する。

小角・広角同時観察の散乱データから判明している事実は

- ・ 子ラメラの長周期は延伸初期にはほぼ変化はなく、延伸途中で減少に転じる。しかし、親ラメラの長周期は延伸初期に増加をし、延伸途中で減少に転じる。
- ・ (110)面の散乱強度の変化から、親ラメラの配向が次第にそろっていく様子が分かり、X線に平行な親ラメラの子ラメラはフレーム No.10 くらいまで次第に減少していくことから、少しずつ親ラメラと同じ配向になっていく様子が分かる。
- ・ (130)面の散乱強度の変化から、X線に垂直な親ラメラの散乱が延伸によりX線に平行な方向へと少しずつ回転しその後配向することを示している。
- ・ 広角散乱の各面による散乱が、ひとつの方向へ配向することから、最終的にどのラメラ積層構造もX線に対して平行な状態に配向することが分かる。

これらの事実から次の図 7.2.1～図 7.2.2 のようなモデルを考えた。

7.2 ブテンランダム PP の延伸変形モデル

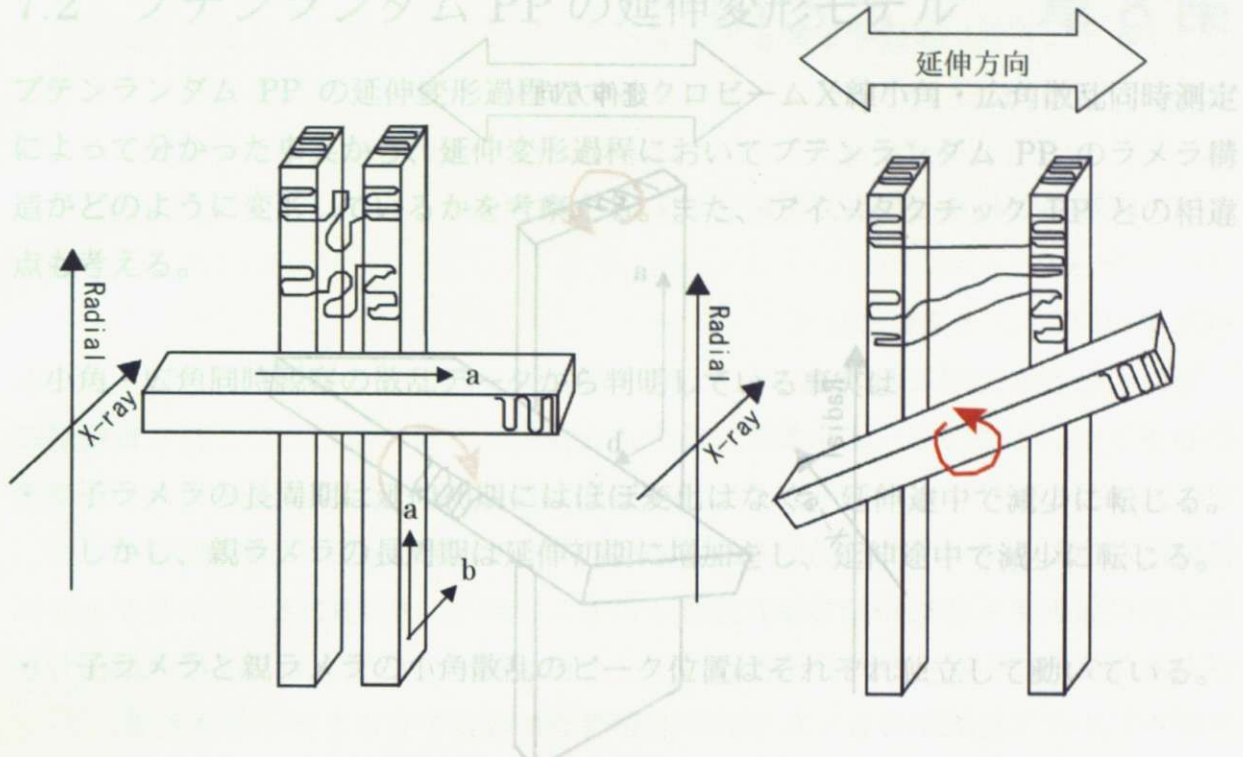


図 7.2.1 アイソタクチック PP 延伸変形モデル。X線に対して親ラメラが平行な状態の(左)延伸変形前の親ラメラの構造と子ラメラの構造(右)延伸変形初期の親ラメラの構造と子ラメラの構造

図 7.2.1 の左図は X 線に対して親ラメラが平行な状態の延伸変形前の親ラメラの構造と子ラメラの構造を表している。また、右図は延伸変形初期 (フレーム No.1~6) の親ラメラの構造と子ラメラの構造を表している。親ラメラの長周期がこのフレームの間で増加していることから、図のように延伸方向にラメラの非晶部分が伸び始めていると考えられる。この、X 線に対して親ラメラが平行な状態の親ラメラ以外は、この段階では延伸方向に対してほぼ平行に存在していることから、延伸による長周期の変化はないと考えられ、子ラメラの長周期がこのフレームの間で変化していないことから、このモデルが考えられる。また、(110) 面の子ラメラからの散乱がこのフレームの間で少しずつ減少し配向を見せていることから、図 7.2.1 の右図のように、子ラメラが次第に回転し親ラメラと同じ方向へ配向し始めていると考えられる。

この曲線を持つラメラの非晶部分が伸び始めていることから、延伸による長周期の変化はないと考えられ、子ラメラの長周期がこのフレームの間で変化していないことから、このモデルが考えられる。また、(110) 面の子ラメラからの散乱がこのフレームの間で少しずつ減少し配向を見せていることから、図 7.2.1 の右図のように、子ラメラが次第に回転し親ラメラと同じ方向へ配向し始めていると考えられる。

ブテンランダム PP は tacticity が低く、よるべき配向は非晶化が起こりやすいことが原因ではないかと考えられる。

7.2 アイソタクチック PP の延伸変形モデル

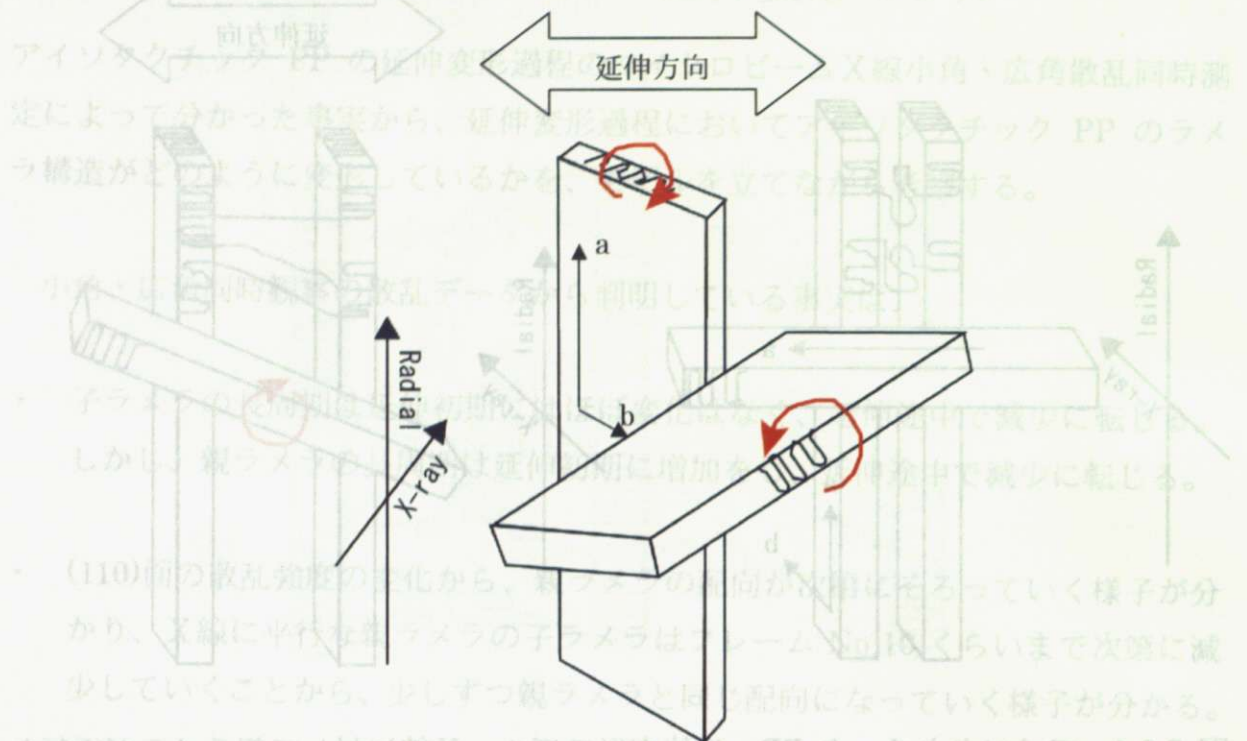


図 7.2.2 アイソタクチック PP 延伸変形モデル X線に対して親ラメラが元々垂直な状態の延伸変形途中 (フレーム No.6~9) の親ラメラ構造と子ラメラ構造

図 7.2.2 は X 線に対して親ラメラが元々垂直な状態の延伸変形途中 (フレーム No.6~9) の親ラメラの構造と子ラメラの構造を表している。延伸変形初期 (フレーム No.1~6) では、延伸による応力は X 線に対して平行な状態の親ラメラの非晶部分の引っ張りにかかるが、その親ラメラの長周期の増加が終わった頃に、図 7.2.2 のように X 線に対して垂直な状態であった親ラメラの回転に寄与するようになる。また、同時にその子ラメラも回転を始める。これは (130) 面の散乱がこのフレームのあたりでやや広がりを持ち始めることから分かる。

その後、フレーム No.10 の頃にはすべての親ラメラ、子ラメラが回転し X 線に対して平行な状態へと立ち上がると考えられる。これは、広角散乱の配向が一様にそろふことから明らかである。このように配向した各ラメラは、延伸の影響を受け、フレーム No.11 以降の長周期の減少から分かるように、ラメラ積層構造の破壊もしくは、PCL/PVB ブレンド系同様に小さな長周期のラメラ積層構造が成長している可能性が考えられる。

7.2 ブテンランダム PP の延伸変形モデル

ブテンランダム PP の延伸変形過程のマイクロビーム X 線小角・広角散乱同時測定によって分かった事実から、延伸変形過程においてブテンランダム PP のラメラ構造がどのように変形しているかを考察する。また、アイソタクチック PP との相違点も考える。

小角・広角同時観察の散乱データから判明している事実は

- ・ 子ラメラの長周期は延伸初期にはほぼ変化はなく、延伸途中で減少に転じる。しかし、親ラメラの長周期は延伸初期に増加をし、延伸途中で減少に転じる。
- ・ 子ラメラと親ラメラの小角散乱のピーク位置はそれぞれ独立して動いている。
- ・ 広角散乱の各面による散乱が、フレーム No.12 まで広がり、そこで急激に配向している。ただし、配向後にも、配向前の成分が残存していることがわかる。

これらの事実から延伸変形過程におけるブテンランダム PP のラメラの動きは以下のような状態ではないかと考えられる。

まず、延伸変形初期はアイソタクチック PP と同様に、X 線に対して平行な状態の親ラメラの非晶部分が伸ばされる。ただしブテンランダム PP では、これと同時進行的に、その子ラメラの回転と、X 線に対して垂直な親ラメラと子ラメラの回転が少しずつ起こっている。さらに、X 線に対して平行な状態の親ラメラの非晶部分が伸びきると同時（フレーム No.13）に、親ラメラと子ラメラの長周期が減少を始め広角散乱の各面の散乱も配向を強くすることから、完全には回転しきっていなかったラメラが一気に回転し、ラメラ積層構造の破壊が始まる。その後の、広角散乱の各面の散乱には強い配向が見られるが、弱いながらも一様に散乱強度の分布が見られる事から、回転できずにもとの状態に近い形で残っているラメラもあると考えられる。これがブテンランダム PP の特徴であると言え、ラメラ積層構造のフラグメント化[15]が進行していると考えられる。アイソタクチック PP に比べ、ブテンが共重合されているブテンランダム PP は tacticity が低く、よりその構造の断片化が起こりやすいことが原因ではないかと考えられる。

第 8 章 まとめ

今回の実験からわかった事実を順に示す。

PCL/PVB ブレンド系について

延伸変形過程初期において、ラメラの非晶部分が伸ばされ長周期が大きくなる事がわかった。このとき、広角散乱には大きな変化はみられないため、ねじれ構造の変化はほとんどないと考えられる。延伸変形が進んでくると、はじめにねじれ構造に変化が生じ、ラメラの結晶面が延伸方向に対して垂直に近い状態に配向するが、ねじれに起因する散乱がわずかに観察されることから、配向にはわずかながらゆれがある可能性が示唆された。その後はラメラ積層構造の破壊、もしくは非晶部分から新たに小さな長周期をもったラメラ積層構造が成長することが予想される。

今後は、延伸変形過程においてねじれ構造が配向状態を変える様子をスキヤニングすることによって観察すれば、詳細な変形モデルを立てることが可能になると考えられる。また、本論文ではラメラ長周期の減少が積層構造の破壊、もしくは非晶部分から新たに小さな長周期をもったラメラ積層構造が成長する過程と考えたが、この状態を確かめるために熱量測定を行い結晶状態を確かめる必要がある。

アイソタクチック PP について

延伸変形過程初期では、X線に対して平行な親ラメラの非晶部分がまず伸ばされる事がわかった。その親ラメラの非晶部分が伸びきると、その子ラメラも親ラメラと同じ方向に配向する。次に、X線に対して垂直な親ラメラとその子ラメラが配向をはじめ、その配向方向がそろると、ラメラ積層構造の破壊が始まり長周期が小さくなることがわかった。

今後は、熱量測定を行い、長周期の小さくなる原因の特定が必要と考えられる。

ブテンランダム PP について

延伸変形過程初期では、X線に対して平行な親ラメラの非晶部分がまず伸ばされる事がわかった。しかし、アイソタクチック PP と違い、その過程の最中も多くのラメラ構造が少しずつ回転を起こし、X線に対してラメラが平行な状態へと配向を

はじめることがわかった。さらに、X線に対して平行な親ラメラの非晶部分が伸びきる状態となると、一気にラメラが回転し配向する様子が観察できた。しかし、ここでもアイソタクチック PP との相違があり、多くのラメラは配向するが、元の配向状態に近いラメラも延伸後期において残存していることがわかった。

参考文献

- [1] R. Kolb, C. Wutz, N. Striebeck, G. von Krosigk, C. Riekel, *Polymer*, 2001, 42, 5257
- [2] Y. Nozue, S. Hirano, R. Kurita, N. Kawasaki, S. Ueno, A. Iida, T. Nishi, Y. Amemiya, *Polymer*, 2004, 45, 8299
- [3] L. E. Alexander, 「高分子の X 線回折 (上)」, 化学同人 (1973)
- [4] H. Matsuoka, 日本結晶学会誌, 41, 213 (1999).
- [5] O. Glatter, O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering*, Academic-Press
- [6] M. Imai, 日本結晶学会誌, 42, 129 (2000).
- [7] 「岩波 理化学辞典 第 5 版 CD-ROM 版」 (1999)
- [8] G. R. Strobl, 「高分子の物理」 Springer (1997)
- [9] W. Bras, M. Thomas, W. Nye, *Polymer*, 1997, 38, 759
- [10] H. D. Keith and F. J. Padden, jr., *Macromolecules*, 1996, 29, 7776
- [11] H. D. Keith and F. J. Padden, jr., *Macromolecules*, 1989, 22, 666
- [12] H. D. Keith and F. J. Padden, jr., *J. Appl. Phys.*, 1966, 37, 4013
- [13] D. R. Norton and A. Keller, *Polymer*, 1985, 26, 704
- [14] H. D. Keith and F. J. Padden, jr., *J. Appl. Phys.*, 1973, 44, 1217
- [15] T. Sakurai, Y. Nozue, T. Kasahara, K. Mizunuma, N. Yamaguchi, K. Tashiro, Y. Amemiya, *Polymer*, 200, 46, 8846
- [16] 上坪宏道, 大田俊明, 「シンクロトロン放射光」, 岩波書店, (2005)
- [17] 菊田惺志, 「X 線回折・散乱技術 (上)」, 東京大学出版会 (1992).
- [18] Y. Amemiya, *J. Synchrotron Rad.*, 2, 13 (1995).
- [19] アイランド工業株式会社 「一軸延伸観察システム取扱説明書」 (2005)
- [20] 栗田玲, X 線小角および広角散乱による PCL (poly-(ϵ caprolacton)) と PCL/PVB (poly-(vinyl butyral)) ブレンドの構造解析, 物理工学科卒業論文 (2002)
- [21] K. Inoue, T. Oka, T. Suzuki, N. Yagi, K. Takeshita, S. Goto, T. Ishikawa, *Nucl. Instr. Meth. A.*, 2001, 467, 674
- [22] A. Iida, T. Noma, *Nucl. Instr. Meth. A.*, 1993, B82, 129

謝辞

本論文の執筆するにあたり、たくさんの方にお世話になりました。ここで、感謝の意を表したいと思います。

本研究を進める中で、雨宮慶幸教授には研究方針から論文の作成にいたるまで丁寧に指導いただきました。また、日常生活についてもさまざまな気配りをしていただきました。深く感謝いたします。

九州大学の木村康之教授には、研究を進める上で必要な知識を丁寧に教えていただきました。深く感謝いたします。

上工地義徳助手には、研究をする上での環境を整えていただき、また質問にも丁寧に答えていただきました。心から感謝申し上げます。

住友化学株式会社の野末佳伸博士には、試料作成をしていただき、実験方法から実験結果の解釈に対する多くの助言をいただきました。心から感謝申し上げます。

住友化学株式会社の桜井孝至博士には、試料作成から試料に関する疑問などに丁寧に対応していただきました。心から感謝申し上げます。

雨宮研究室博士課程1年の篠原佑也さんには、実験を行う段階から、その解釈を考えるまでのさまざまな質問に丁寧に答えていただきました。ありがとうございました。

雨宮研究室修士課程1年の高見沢忠君には、積極的に実験に協力していただきました。ありがとうございました。

ここにあげさせていただいた方々以外にも、多くの方のお世話になりました。特に、とても過密なスケジュールで行われた実験は、多くの方々の協力と知恵をお借りすることで進めることができました。心から感謝申し上げます。

私にとって雨宮研究室の一員として過ごした2年間は、非常に有意義な時間でした。特に、違う分野から移ってきた私にとって、不安なことや分からないことが多かったですが、雨宮研究室の皆様の御協力により充実した生活を送る事ができました。心から感謝申し上げます。

多くの方々のご協力があり、この論文を執筆することができました。あらためて皆様に感謝を申し上げ、本論文の結びとしたいと思います。