

STXMによる高分子鎖の局所配向分布と力学物性の相関解明 Elucidation of the correlation between local orientation distribution and mechanical properties of polymer chains by STXM

荒川勝利^{1,*}, 竹中幹人²

¹ 京都大学大学院工学研究科, 〒615-8246 京都府京都市西京区京都大学桂

² 京都大学化学研究所, 〒1 611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

Masato ARAKAWA^{1,*} and Mikihiro TAKENAKA²

¹ Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto daigaku-katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8530, Japan

² Institute for Chemical Research, Kyoto University, Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011, Japan

1 はじめに

ポリエチレン(PE)はその優れた力学物性および成形性により、工業的に広く使われる高分子材料の1つである。以前の研究[1, 2]において、X線散乱法により、延伸過程において応力-ひずみ(S-S)曲線に

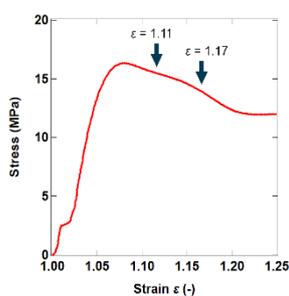


図 1. LLDPE の S-S 曲線

2つの降伏点(図 1)を持つ線状低密度ポリエチレン(LLDPE)では、第一降伏点から第二降伏点に掛けてサブミクロンスケールの密度揺らぎが誘起され、更に結晶相のフラグメンテーションやメカニカルメルトが起きることが明らかにされている。そこで、本研究では、延伸比が異なる LLDPE に対して、走査型透過 X 線顕微鏡(STXM)測定を行い、延伸に伴う密度揺らぎの誘起、および結晶、非晶部分における高分子鎖の配向を調べた。これを調べることで、延伸下での結晶性高分子の力学挙動における高分子鎖の配向の役割が明確になると考えられる。

2 実験

実験に用いた LLDPE のポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w 、分子量分布 M_w/M_n はそれぞれ、 2.1×10^5 、5.33 である。プレス機を用いて、熔融状態(180 °C)で 10 分間加圧した後、25 °C に急冷し 2 mm 厚のシートを作製した。このシートの LLDPE の密度は 0.937 g/cm^3 (20 °C)、重量分率結晶化度 w_c は 0.49 であった。 L_0 、 L はそれぞれ延伸前、延伸後のサンプルの長さとしたとき、延伸比 ϵ は次式で表される。

$$\epsilon = L/L_0 \quad (1)$$

上記シートから砂時計型の試験片を打ち抜き、延伸機を用い、 $\epsilon = 1.11$ 、第二降伏点である $\epsilon = 1.17$ まで延伸速度 1 mm/min で延伸した。その後、 $\epsilon = 1.0$ の試験片と延伸した試験片の中心部分をクライオミクロ

トーム(EM UC7、Leica Microsystems)により、厚さ 100 nm 程度に切り出し、超薄切片を作製した。この切片に対して、PF BL-19A で STXM 測定を実施した。入射 X 線エネルギーは炭素の K 殻吸収端近傍である 280-320 eV の範囲で、同視野で、偏光(電場)方向が延伸方向に対して平行および垂直方向それぞれとなるようにした。

3 結果および考察

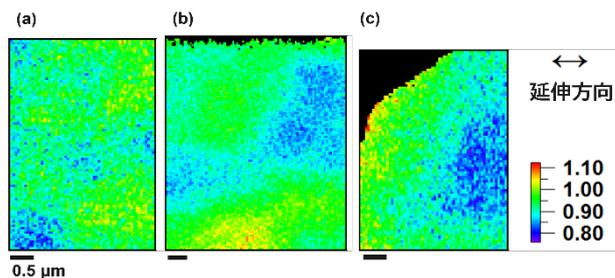


図 2. (a) $\epsilon = 1.0$, (b) $\epsilon = 1.11$, (c) $\epsilon = 1.17$ における OD 像(318±2 eV).

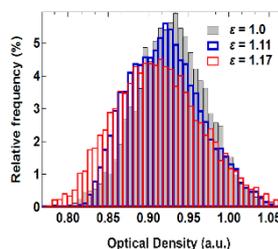


図 3. 各延伸比の OD ヒストグラム (318±2 eV).

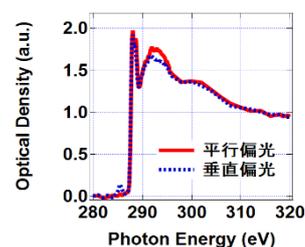


図 4. $\epsilon = 1.11$ の XAFS

図 2 に入射 X 線エネルギー 318 ± 2 eV における STXM 測定により観測された Optical Density (OD) 像の延伸比 ϵ 依存性を示す。OD は次式であり、

$$OD = -\ln(I/I_0) = \mu \rho t \quad (2)$$

I は X 線透過光強度、 I_0 は X 線入射光強度、 μ は質量吸収係数、 ρ は密度、 t は試料厚みである。ここ

で、吸収端より離れた 320 eV 付近においては、OD は炭素の数密度のみに依存する[3]。それぞれの延伸比において試料厚みは一定であるので、吸収端から十分離れた 318 ± 2 eV の OD 像(図 2)は密度を反映していると考えられる。図 3 は図 2 の OD 分布のヒストグラムである。OD 分布では、延伸比が増加すると密度差が大きくなり、延伸誘起密度揺らぎを反映した OD 像が得られたことが分かった。

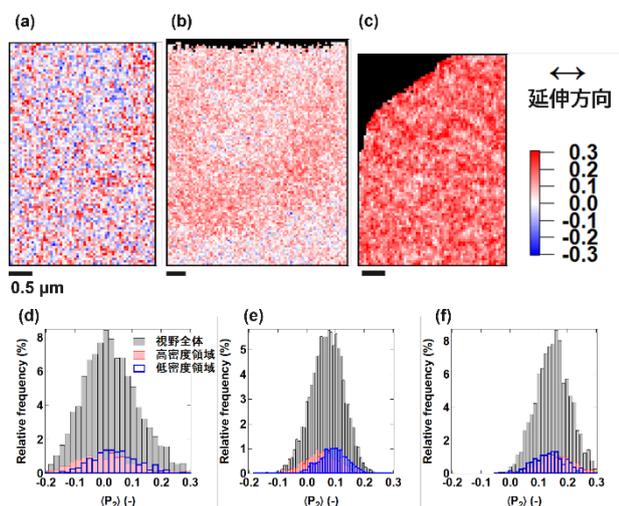


図 5. (a, d) $\epsilon = 1.0$, (b, e) $\epsilon = 1.11$, (c, f) $\epsilon = 1.17$ における $\langle P_2 \rangle$ 像とそのヒストグラム

また、結晶や高分子鎖の配向を評価するため、配向秩序度 $\langle P_2 \rangle$ による空間不均一性の可視化を試みた[4]。OD は着目する化学結合と偏光 X 線(電場)の向きが平行のとき最大値を与え、垂直のとき最小値を与える。例として、図 4 に $\epsilon = 1.11$ における X 線吸収スペクトル(XAFS)を挙げる。290-295 eV のピークは C-1s $\rightarrow \sigma^* \text{C-C}$ に由来する。延伸方向に対して平行、垂直に偏光した X 線による XAFS それぞれをピーク分離し、得られた C-1s $\rightarrow \sigma^* \text{C-C}$ の OD をそれぞれ OD_∥、OD_⊥ とすると

$$\langle P_2 \rangle = (\text{OD}_{\parallel} - \text{OD}_{\perp}) / (\text{OD}_{\parallel} + 2\text{OD}_{\perp}) \quad (3)$$

により定義される配向秩序度 $\langle P_2 \rangle$ により、結晶や分子鎖の配向像が得られる。 $\langle P_2 \rangle > 0$ の場合、結晶や分子鎖は延伸方向に対して平行方向の配向が支配的であり、 $\langle P_2 \rangle < 0$ の時、垂直の配向が支配的であり、 $\langle P_2 \rangle \approx 0$ の時、ランダム配向が支配的に存在することを示している。図 5(a-c) に $\epsilon = 1.0, 1.11, 1.17$ それぞれの、図 2 と同視野における $\langle P_2 \rangle$ 像を示し、図 5(d-f) に各延伸比それぞれの視野全体、OD 値上位 15%(高密度領域)、下位 15%(低密度領域)における領域の $\langle P_2 \rangle$ 分布のヒストグラムを示している。各領域における $\langle P_2 \rangle$ 分布から次のことが分かった。未延伸である $\epsilon = 1.0$ では視野全体でランダム配向が主だが、第一降伏点以降の $\epsilon = 1.11$ では密度と分子鎖の配向に相関関係が見られ、低密度領域では延伸方向に対して平行方向となる配向が、高密度領域ではランダム配向が支配的となること分かった。そし

て、第二降伏点である $\epsilon = 1.17$ では密度に関わらず、延伸方向に、より配向することが分かった。

STXM で観察された低、高密度領域は、それぞれ LLDPE のフィブリル間の低結晶性領域とフィブリルの高結晶性領域に対応すると考えられるので、延伸過程における変形は次のように推察される。未延伸時、高分子鎖と結晶の c 軸は視野全体でランダム配向が支配的である。しかし、第一降伏点以降の $\epsilon = 1.11$ では、低結晶化度領域では高結晶化度領域に比べてより延伸される不均一変形に発展する。メカニカルメルト、フラグメンテーションは変形が大きい低結晶化度領域で主に発生し、この領域で密度が減少する。一方、高結晶化度領域では延伸に関わらず結晶が保持されるため、結晶の c 軸は延伸方向への配向が弱まる。延伸下での各領域の結晶の変化の違いにより、サブミクロンスケールでの延伸誘起密度揺らぎと高分子鎖配向の空間的不均一性が発現する。 $\epsilon = 1.11$ 以降、高結晶化度領域で保持されていた結晶はメカニカルメルト、フラグメンテーションを起こし密度揺らぎは増大する一方、第二降伏点の $\epsilon = 1.17$ において、高結晶化度領域の結晶の c 軸は、低結晶化度領域の高分子鎖と同様に延伸方向に配向する。これは、絡み合いを伴う低結晶化度領域の高分子鎖より、フラグメンテーションを起こした結晶の方が容易に回転し配向するためと考えられる。

4 まとめ

本研究では、異なる延伸比の LLDPE に対して STXM 測定を実施し、サブミクロンスケールにおける密度と高分子鎖配向の空間分布を評価した。 $\epsilon = 1.11$ では、実空間における密度と配向の空間不均一性を可視化した。また、LLDPE において、第一降伏点から第二降伏点にかけて、サブミクロンスケールにおける結晶化度の異なる領域ごとに、段階的な結晶の変化、材料の変形が発生することが分かった。

謝辞

測定に際し高エネルギー加速器研究機構 (PF BL19A 担当) 山下翔平助教に多大なご協力をいただきました。ここに感謝致します。

参考文献

- [1] M. Takenaka, *et al.*, *Phys. Rev. E* **75**, 061802 (2007)
- [2] M. Kishimoto, *et al.*, *Macromolecules* **53**, 9097-9107 (2020)
- [3] Y. Wang, *et al.*, *Macromolecules* **43**, 8153-8161 (2010)
- [4] H. Cruz D, *et al.*, *Biomacromolecules* **7**, 3, 836-843 (2006)

成果

1. 公益社団法人高分子学会 第 71 回高分子学会年次大会 優秀ポスター賞
2. KIPS 京都高分子科学研究所 2024KIPS 若手高分子シンポジウム ポスター賞

* arakawa.masato.44z@st.kyoto-u.ac.jp