

最近の研究から

せん断流動場における高分子結晶化過程の小角 X 線散乱測定

松葉 豪, 西田幸次, 金谷利治
京都大学化学研究所

Small-angle X-ray Scattering on Polymer Crystallization under Shear Flow

Go MATSUBA, Koji NISHIDA, Toshiji KANAYA
Institute for Chemical Research, Kyoto University

1. はじめに

高分子は、金属・セラミックスと並んで三大材料と呼ばれており、工業製品として日常的に用いられているだけでなく、生体を構成するたんぱく質や DNA など含まれ、その構造や機能の研究は非常に盛んに行われている。高分子の化学構造は、基本単位となるモノマーが化学結合によって数百から数十万個も結合しているというものであり、その分子鎖の形態は溶液中や融体中においては「糸まり」状であることがわかっている。高分子は金属やセラミックスと比べると密度が小さく軽量であるため、高分子材料の高強度化、高機能化によってさらなる省エネルギー化や省力化することが可能であり、その研究は非常に重要である。高分子物質のさらなる高機能化・高強度化を達成するためには、化学的な構造制御が重要であるのは当然であるが、高分子材料はせん断流動や伸張流動に代表されるさまざまな流動プロセスや温度変化を経て成型加工されるため、物理的な構造制御も非常に重要であると考えられる。流動プロセスや温度変化を制御することで、高分子材料の機能や物性の改善は可能であると考えられており、高分子の流動や温度による構造制御の観点から多くの研究が行われている。

結晶性高分子については、成型加工時にさまざまな流動過程・温度変化を受け、結晶と非晶が組み合わさった非常に複雑な階層構造を形成することが知られている。そのスケールは、顕微鏡や光散乱測定で観測されるミクロンスケールから、X 線散乱や中性子散乱を用いて観測できるナノスケールまでいたる。なかでも、小角 X 線散乱測定が最も得意とする、数ナノメートルから 100 ナノメートルのスケールの構造は高分子の物性に大きく影響を与えと考えられており、これまで多くの研究が行われてきた。たとえば、静置場で高分子を結晶化させたとき、数ナノメートル程度の結晶ラメラが等方的に成長し、ミクロン～ミリメートル程度の大きさを持つ球晶と呼ばれる高次構造が観測される。一方、せん断流動や伸張流動などを印加して結晶化させた場合、Fig. 1 に示されるような「シシケバブ構造」と呼ばれる非常に特徴的な高次構造が観測される [1]。シシケバブ構造は、トルコ料理の串刺しの焼肉であるシシケバブ (Shish-kebab) から命名された構造であり、伸張鎖の結

晶であるシシ構造 (串) と、シシ構造からエピタキシー成長したと考えられているラメラ晶であるケバブ構造 (焼肉) からなっている。シシケバブ構造は 1960 年代に高分子溶液の流動結晶化過程の観察で発見されて以来 [1]、1970 年代には高分子融体の流動結晶化生成物中に存在することが示されている [2]。シシケバブ構造、特にシシ構造は高強度・高弾性率繊維の分子論的な起源と考えられており、シシ構造の精密解析やシシ構造形成機構を明らかにするため多くの研究がなされている。

近年、高強度のシンクロトロン放射光装置が大いに発達し、高強度・高輝度 X 線が比較的手軽に利用しやすくなったため高分子に代表されるソフトマターの結晶形成過程や相分離過程などを秒単位 (もしくはマイクロ秒オーダー) で明らかにすることが可能となった。また、CCD カメラのような高速二次元ディテクタシステムを使用することで、高分子の流動結晶化のような方向依存性を持つ (異方的な) 試料に対しても、その場観察できるようになった。そのため、世界各国のシンクロトロン実験施設にて高分子の流動結晶化過程の解明を目的とした実験が盛んに行われている。たとえば、小角 / 広角 X 線散乱測定を用いて、サブナノスケールの高分子単結晶の配向構造およびナノスケールの結晶そのものの構造の時間発展を観察した研究 [3,4] や、時分割 SAXS 測定と光散乱や顕微鏡などによるミクロンスケールの構造形成過程を同時に観測し構造形成

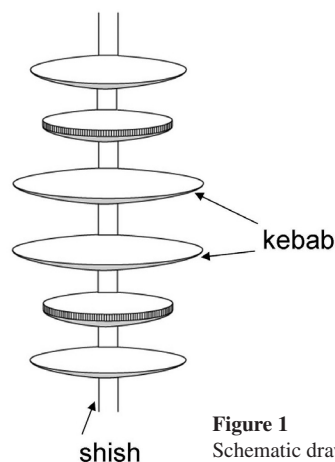


Figure 1
Schematic drawing of shish-kebab structure.

過程を明らかにした研究 [5] などがあげられる。このように、現在高分子の結晶成長過程を解明するために、放射光 X線散乱実験は世界中で精力的に行われている。

本稿では、流動結晶化における高分子材料の特徴のひとつである分子量分布の効果、とくに、高分子材料の中での分子量が高い成分の役割を明らかにするために、小角 X線散乱および小角中性子散乱を用いた実験を紹介する。まず、超高分子量成分を混合した延伸試料に対して小角 X線散乱および小角中性子散乱測定を用いて、シケバブ構造の精密解析を行った。その後、超高分子量成分の濃度および結晶化温度による構造形成過程を時分割 SAXS 測定を用いて追跡し、高分子の流動結晶化における超高分子量成分の効果を明らかにすることを試みた。

2. 実験

試料はポリエチレンブレンドを用いた。延伸試料については、超高分子量ポリエチレンは分子量が 200 万、分子量分布が 12 であり、低分子量成分は分子量が 20 万の重水素化ポリエチレンを用いた。超高分子量成分 (2.8 wt%) と低分子量成分 (97.2 wt%) をキシレン中に溶解させた後、多量のメタノール中で沈殿させて均一なブレンド試料を得た。それをフィルム状に成型し、約 135 °C で加熱後、6 倍に延伸させ、ブレンド延伸試料とした。また、せん断流動結晶化実験に用いた試料の調製方法は以下のとおりである。超高分子量成分は延伸試料と同じものを用い、低分子量成分については分子量が 5.8 万、分子量分布が 8 のものを用いた。ブレンド方法については、延伸試料と同じ方法を用い、ブレンド比はそれぞれ超高分子量成分の重量比で 2 wt% から 0 wt% のものを調製した。

小角中性子散乱 (SANS) 測定には、茨城県東海村の日本原子力研究所内にある東京大学物性研究所所属の SANS-U 分光器を用いた。小角 X線散乱実験 (SAXS) には、高エネルギー加速器研究機構の物質構造科学研究所内放射光科学研究施設 (PF) のビームライン BL-15A を用いた。

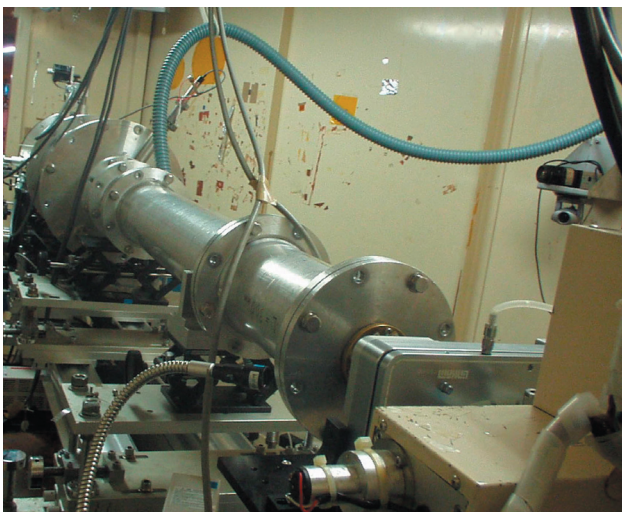


Figure 2 Photograph of SAXS apparatus with shear sample cell (CSS450) at the BL15A experimental station.

カメラ長は 2.2 m であり、入射 X線の波長は 1.5 Å である。ディテクタには、浜松ホトニクス社製の C7330 型 CCD カメラを用いて二次元散乱像を記録した。せん断流動結晶化実験の際には、リンカム社製の CSS-450 装置をサンプルセル部に設置し流動の強さや温度を制御した。BL-15A 実験ハッチ内に装置を取り付けた様子を Fig. 2 に示す。セルおよびコントローラからケーブルを伸ばし、流動の強さやせん断印加時間、試料の温度は実験ハッチの外で制御した。

せん断結晶化実験における温度条件、せん断条件については以下の通りである。まず、試料の履歴を消去するために、ブレンドサンプルを 190 °C にて 5 分間融解させた。その後、所定の結晶化温度よりも 30 °C 高い温度でせん断速度 32 s^{-1} 、ひずみ量 3200 % のせん断を印加した。その後、結晶化温度まで冷却し、そこでの構造形成過程を時分割 SAXS 測定で追跡した。なお、温度は $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ で変化させた。

3. 結果と考察

3-1. 超高分子量成分の役割

Fig. 3 に延伸試料における二次元 SANS 像および二次元 SAXS 像を示す。これを見ると、二つの特徴的な散乱パターンが存在することがわかる。まず、SANS および SAXS 測定ともに観測されている縦方向のスポット状の散乱と、SANS 測定でのみ観測されている横方向のストリーク状の散乱である。まず、縦方向のスポット状の散乱であるが、延伸方向に積み重なったラメラ構造からの散乱であると考えられ、すなわち Fig. 1 に示されているケバブ構造に起因すると考えられる。一方、延伸に垂直方向のストリーク状の散乱について考えてみる。このストリーク状の散乱は SANS 測定でのみ観測され、SAXS 測定では観測されないことから、単純な密度揺らぎによる散乱ではない。そこで、中性子散乱と X線散乱の相違について着目し、さらに考察を行う。まず、本実験で用いた延伸試料は重水素化ポリエチレンと軽水素ポリエチレンのブレンドである。中性子散乱を用いると同位体である重水素 (D) 化物と軽水素 (H) 化物の散乱長が異なっているため散乱像を観察することができる。よって、SANS 測定で観測されたストリーク状の散乱は、せん断方向に D と H の成分の揺らぎが存在していることを示している。SAXS 測定では重水素化物と軽水素化物の電子密度は同じであるため、D 成分と H 成分の

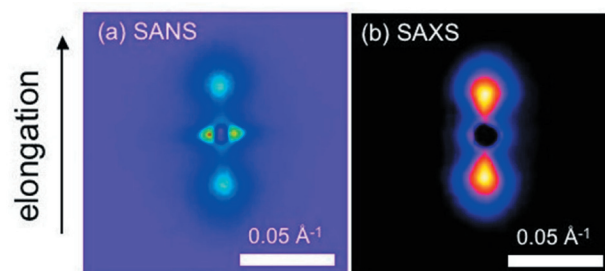


Figure 3 2D SANS (a) and SAXS (b) patterns of elongated PE blend of low molecular weight deuterated PE and ultra-high molecular weight protonated polyethylene (PE). Weight fraction of ultra-high molecular weight PE is 2.8 %.

揺らぎがあったとしても観測されない。延伸方向に引き伸ばされた構造にH成分が多く含まれているというモデルが考えられる。すなわち、延伸方向に引き伸ばされた構造には超高分子量成分が多く含まれていると考えられる。よって、延伸方向に平行なシシ構造は超高分子量成分からできているということが示唆される。また、SAXS測定で観測されない理由として、シシの量が非常に少ないためであると考えられる。

上述のように延伸ブレンドにおけるシシケバブ生成において、超高分子量成分がシシ構造を形成するということが明らかとなった。以下の実験では、せん断流動を印加した後における結晶化過程を種々の空間スケールで調べることで、シシケバブ構造形成機構について明らかにすることを試みた。特に、超高分子量成分がシシケバブ構造形成に非常に大きな役割を果たしていることが示されたため、高分子量成分がシシケバブ構造形成に果たす役割に焦点を当てて測定を行った。

3-2. せん断流動結晶化過程

Fig. 4 に結晶化温度が 116 °C の条件におけるさまざまな超高分子量成分濃度の二次元 SAXS 像の時間発展を示す。0.1 wt% 以下の条件では、等方的な散乱のみが観測されるが、0.2 wt% 以上では、せん断に平行方向にスポット状の散乱が成長していることがわかる。0.1 wt% 以下の条件では等方的な散乱のみが観測されることから、結晶ラメラが等方的に成長していることを示唆しており、せん断を印加したにもかかわらず、等方的な構造のみが成長していることがわかった。また、0.2 wt% 以上でせん断方向に平行にスポット状の散乱が観測されたことから、せん断印加によってシシケバブ構造が形成されていることが明らかとな

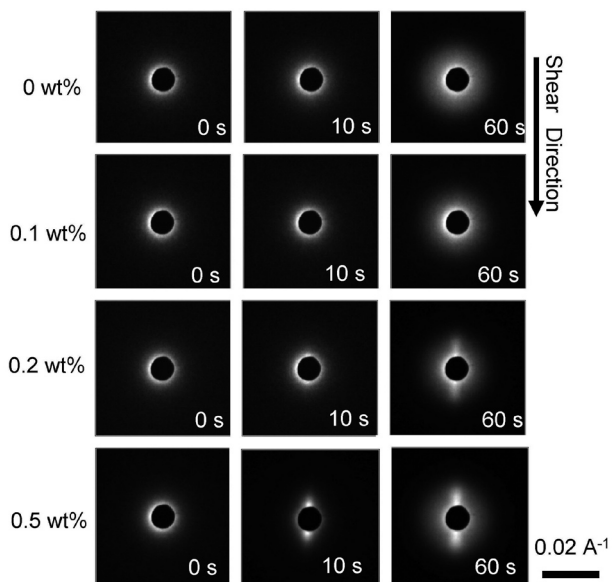


Figure 4 Time evolution of 2D SAXS patterns during crystallization process of PE blends with ultra-high molecular weight PE concentration of 0.1, 0.2 and 0.5 wt % at crystallization temperature 116 °C.

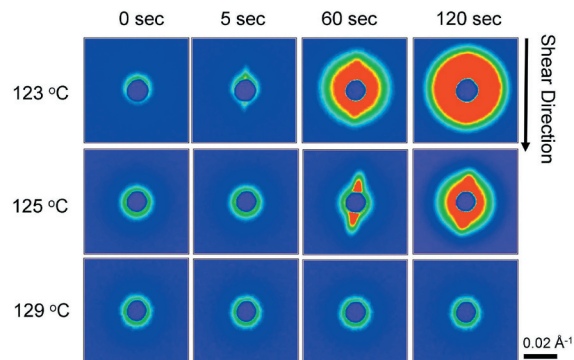


Figure 5 Time evolution of 2D SAXS patterns during crystallization process of PE blends with UHMW PE concentration of 0.2 wt % at various crystallization temperatures, 123, 125 and 129 °C.

た。さらに、超高分子量成分の濃度が大きくなるにつれて結晶成長が促進されており、また、より早い時間から異方向性が確認できることがわかった。以上のことから、結晶化温度が一定の場合、超高分子量成分によって配向構造形成が促進されることがわかった。

さらに結晶化温度による構造形成過程の変化に着目して実験を行った。Fig. 5 に超高分子量成分の濃度を 0.2 wt % で固定した場合におけるさまざまな結晶化温度の構造形成過程の時間発展を示す。結晶化温度が 125 °C 以下では配向構造が観測されるが、結晶化温度が 129 °C を超えると配向構造が観測されない。すなわち、結晶化温度が低い条件では、0.2 wt% という非常に低い超高分子量成分の濃度でも配向構造が成長するが、結晶化温度が高い 129 °C の条件では、等方的な結晶構造のみが成長していることを示している。また、結晶化温度 129 °C の条件において配向構造が出現するには超高分子量成分の濃度が 0.5 wt% 以上の条件であった。このことは、配向が観測されるもっとも低い濃度が変化していて、結晶化温度によって配向構造形成過程が変化していることを表している。すなわち、せん断流動結晶化過程は、超高分子量成分の濃度と結晶化温度、すなわち緩和時間と結晶成長速度の二つの要素に依存していることを示すことができた。

3-3. 配向構造形成

Fig. 4 および Fig. 5 の結果から、せん断流動結晶化における配向構造形成については、超高分子量成分の濃度および結晶化温度に依存していることがわかった。これらの結果から、超高分子量成分を添加したブレンド試料にせん断を印加したときの構造形成過程を議論したい。まず、はじめにせん断印加直後に超高分子量成分が試料中でどのような形態をしているかを考察する。せん断を印加する前は、試料中に含まれている超高分子量ポリエチレンの分子鎖は系全体に広がっていると考えられ、それぞれの分子鎖は絡み合っており、絡み合い点の濃度は超高分子量成分の濃度に依存している。せん断を印加した場合、絡み合い点の存在によって、超高分子量成分の分子鎖の形態が変化すると考えられる、超高分子量成分の濃度が臨界濃度よりかなり

低い場合 (例: Fig.4 の 0.1 wt%), せん断を印加しても、まったく配向が観測されないことが明らかにされた。これについては、超高分子量成分の濃度が低いため、超高分子量成分の分子鎖の同士の絡み合いが非常に少ないためであると考えられ、せん断を印加したとしても、分子鎖はあまり引き伸ばされることはないからと思われる。また、絡み合いの量が十分に存在する場合 (臨界濃度以上の場合) においては、せん断を印加すると、超高分子量成分は絡み合い点の存在のためにそれぞれの鎖が十分に引き伸ばされることが予想される。十分に引き伸ばされた超高分子量成分がシシ構造を形成し、ケバブ構造形成過程が SAXS 測定にて観測されたものと考えている。

Fig. 5 に着目すると、超高分子量成分の濃度が一定の条件において、結晶化温度によって、配向構造形成過程が異なることを示した。このことから、構造形成過程は緩和過程だけでなく、結晶化温度にも大きく依存していることがわかった。これは、引き伸ばされた超高分子量成分の分子鎖がもとの形状 (糸まり状) に戻る「緩和過程」と、配向させたまま構造を固定しようとする「結晶化過程」の相関に依存しているからと考えられる。すなわち、結晶化温度が低い場合、「結晶化過程」は過冷却度が大きくなるため早くなる一方「緩和過程」は遅くなり、せん断によって生成した配向がそのままシシケバブ構造になりやすくなっている。反対に、結晶化温度が高くなると、「結晶化過程」は逆に遅くなり、「緩和過程」は速くなると考えられる。そのため、同じ超高分子量濃度においても、配向の緩和のほうに先に起こってしまい、シシケバブ構造が観測できなかつたものと考えられる。このように、シシケバブ構造形成のためには、超高分子量成分の分子鎖の絡み合いが重要な役割を果たしており、せん断によって超高分子量成分が大きく変形した分子鎖が緩和する前に結晶化が始まれば、シシケバブ構造が観測され、先に緩和してしまうと等方的な構造が観測されることを示すことができた。このように、超高分子量成分は配向構造形成に対して非常に大きな役割を果たしていることを示すことができた。

4. まとめ

結晶性高分子の構造形成過程における超高分子量成分の役割を明らかにすることを試みた。まず、SANS および SAXS 測定を用いて、超高分子量成分がおもにシシ構造を形成していることを示した。また、時分割 SAXS 測定を用いて、ケバブ構造の発展過程を観測し、せん断によって引き伸ばされた超高分子量成分の分子鎖が配向構造の成長に対して大きな役割をしていることを示した。また、構造形成過程における超高分子量成分の濃度依存性および結晶化温度依存性を詳細に解析し、配向構造の発展は結晶成長過程と緩和過程の二つの過程に依存していることを示すことができた。

5. 最後に

本研究は課題番号 2006G297 および 2003G054 における実験結果をまとめたものである。PF (BL-15A) のビームラインにおいては、X線の強度は時分割測定が十分可能であり、CCD カメラシステムもユーザーにとって使いやすいものになっていると思われる。また、比較的長い期間にわたって、ビームタイムを十分配分してもらえるため、多数の成果を生むことができる非常によいビームラインであると思う。最後になりましたが、BL-15A でのトラブルの際お世話になりました東京大学大学院新領域の雨宮研究室の篠原様に感謝いたします。

引用文献

- [1] A. J. Pennings and A. M. Kiel. Colloid. Z. Z. Polym., **205**, 160-162 (1965).
- [2] J. A. Odell, D. T. Grubb and A. Keller, Polymer, **19**, 617-626 (1978).
- [3] F. Zuo, J. K. Keum, L. Yang, R. H. Somani and B. S. Hsiao, Macromolecules, **39** 5058-5071 (2006).
- [4] M. C. G. Gutierrez, G. C. Alfonso, C. Riekel and F. Azzurri, Macromolecules, **37**, 478-485 (2004).
- [5] Y. Ogino, H. Fukushima, N. Takahashi, G. Matsuba, K. Nishida and T. Kanaya, Macromolecules, **39**, 7617-7625 (2006).

(原稿受付日: 2007 年 3 月 28 日)

著者紹介

松葉 豪 Go MATSUBA

京都大学化学研究所 助教

〒 611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

TEL: 0774-38-3143 FAX: 0774-38-3146

e-mail: gmatsuba@scl.kyoto-u.ac.jp

略歴: 2001 年京都大学大学院工学研究科博士課程修了, 2004 年京都大学化学研究所助手。博士 (工学)。

最近の研究: 高分子の構造形成

西田幸次 Koji NISHIDA

京都大学化学研究所 准教授

〒 611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

TEL: 0774-38-3141 FAX: 0774-38-3146

e-mail: knishida@scl.kyoto-u.ac.jp

略歴: 2004 年京都大学化学研究所助教授。博士 (工学)。

金谷利治 Toshiji KANAYA

京都大学化学研究所 教授

〒 611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

TEL: 0774-38-3140 FAX: 0774-38-3146

e-mail: kanaya@scl.kyoto-u.ac.jp

略歴: 2003 年京都大学化学研究所教授。工学博士。