

量子ビームを利用したポリオレフィンの構造物性研究

住友化学(株)

石油化学品研究所

桜井孝至
野末佳伸
笠原達也*
山口登

Material Characterization of Polyolefins by Synchrotron X-ray and Neutron Scattering

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Petrochemicals Research Laboratory

Takashi SAKURAI

Yoshinobu NOZUE

Tatsuya KASAHARA

Noboru YAMAGUCHI

Synchrotron X-ray and neutron scattering are very useful methods to investigate the hierarchical structure and structure-property relationship of polymeric materials at a microscopic level. Our company makes extensive use of quantum beams such as those from synchrotron and neutron sources in cooperation with advanced research facilities for deeply understanding the nature of polymeric materials. In this paper, we introduce state-of-art experimental techniques and industrial applications of advanced quantum beam sources to polyolefin materials as part of our research activities.

はじめに

近年、「量子ビーム」という言葉をよく目や耳にする。量子ビームとは、中性子、光子、電子、イオン、ニュートリノなど、加速器や原子炉、高出力レーザー装置等から供給される高品位のビームを表す総称であり、ソフトマテリアルをはじめとした物質科学、生命科学や医療利用など多くの分野において活用されている。これら量子ビームを利用した物質の評価法の一つに、試料に照射された量子ビームの散乱から、サブナノメートルからマイクロメートルまでの幅広いスケールの構造を解析する手法がある。量子ビームは、特殊環境や雰囲気下での物質の形態、階層的凝集構造などの計測プローブとして、機能性材料や複合材料における構造形成機構や機能発現機構の解明に大きく貢献している。また近年では、学術研究のみならず産業界からの量子ビーム利用も増加傾向を示しており、この傾向は高分子産業においても同様のものとなっている。今後の科学技術の進展

ならびに新たな科学領域創成の担い手として、また産業界での材料開発に貢献する強力な手法として、量子ビームの更なる高性能化と利用機会の拡大に大きな期待が寄せられている。

当社では、研究開発の更なる促進を図るため、シンクロトロン放射光や中性子など社外研究施設を活用した研究を積極的に押し進めている^{1)~8)}。本稿では、量子ビームの利用技術ならびにポリオレフィンの構造物性研究への応用展開について、X線/中性子散乱を用いたフィルム延伸挙動の観察技術や成形加工品の構造解析などの事例を通して紹介する。

シンクロトロン放射光利用研究

1. シンクロトロン放射光によるX線散乱法⁹⁾

X線が物質に入射すると、物質中の電子によってX線が散乱され、散乱されたX線を観測することで物質の構造についての情報を得ることができる。高分子の多くは、Fig. 1に示すような結晶格子、ラメラ周期構造、球晶構造などサブナノメートルからマイクロメートルに及ぶ幅広いスケールの階層構造を形成し

*現職：ラビグリファイニングアンドペトロケミカルカンパニー

ており、広角X線散乱(WAXS: Wide-Angle X-ray Scattering)により結晶のパッキングや配向性、小角X線散乱(SAXS: Small-Angle X-ray Scattering)によりラメラ周期構造(結晶部(Cr)と非晶部(Am)の電子密度差に起因する散乱)のサイズや配向状態などを測定することができる。そのため、X線散乱法は高分子の構造研究において必要不可欠な手法となっているが、その中でも、シンクロトロン放射光を散乱法の線源として利用することにより、得られる構造情報の質が飛躍的に向上する。

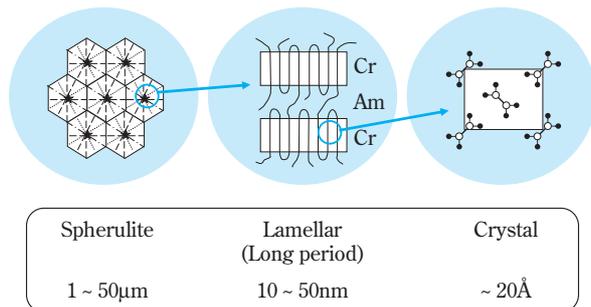


Fig. 1 Hierarchical structure of polyolefin material

シンクロトロン放射光とは加速器中で光速に近い速度で運動する電子が、電磁石によって加速度を受け、その進行方向を変えられたときに発生する電磁波のことをいい、Fig. 2にその原理を模式的に示す。シンクロトロン放射光の特徴としては、1) 極めて高輝度である、2) 赤外からX線までの広い波長領域にわたって連続したスペクトルを有する、3) 平行性が高く、指向性のよいX線ビームが得られる、4) 高度の偏光性を有する、などが挙げられる。輝度とは、単位時間・単位面積・単位立体角・特定の波長幅(d / λ)あたりに存在するX線光子の数であり、シンクロトロン放射光の輝度は、通常のX線発生装置の約1億倍にも達する。

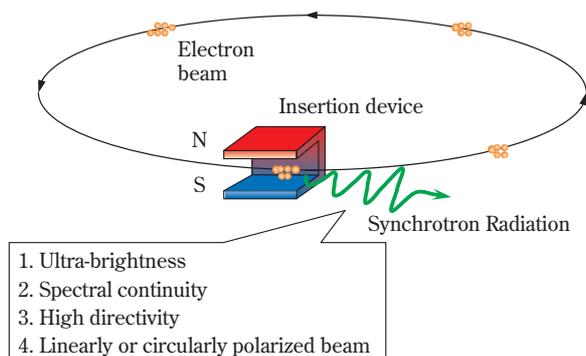


Fig. 2 Generation of Synchrotron Radiation

シンクロトロン放射光が高輝度であるという特徴は、とりもなおさず、通常のX線発生装置では測定に数時間を要する構造情報がミリ秒オーダーで取得できること示している。これは、フィルム延伸や流動結晶化過程などの際に生じるナノ構造の変化を追跡するのに十分な時間分解能である。また、全反射鏡やフルネルゾーンプレートなどの集光光学系を用いることにより、高輝度・高指向性X線マイクロビームの生成が実現可能となる。なお、指向性が高いという特徴は、散乱X線を、高い角度分解能でより小さな角度の散乱まで測定するのに有利であることを意味しており、薄膜の極表面(数nm)を評価する上でもその威力を発揮する。

シンクロトロン放射光によるX線散乱実験は、基本的には従来のX線発生装置を用いた実験と同様のセットアップで可能であり、光源からスリット系、試料部、検出器の順に配列された光学系をとる。また、検出器の性能は光源と同様に重要であり、実験の目的に応じてパルス計測型や積分型などを選択することができる。近年では、時分割測定が可能なCCD型X線検出器¹⁰⁾に代表される二次元検出器の開発ならびに実験技術の進歩に伴い、流動場などの外場下で異方性を持ったナノ構造変化とサブナノ構造変化をミリ秒オーダーで同時に追跡する二次元WAXS/SAXS同時測定も実現可能となってきている。

2. フィルム加熱延伸挙動のその場観察

(1) 加熱一軸延伸挙動のその場観察^{3), 4)}

高分子の流動結晶化過程や変形挙動のその場観察は代表的なシンクロトロン放射光利用研究の一つであり、せん断流動場における結晶化過程のその場観察や、多成分系における相転移現象の動的解析、フィルム・繊維・ゴムなどの変形挙動のその場観察などに適用されている。中には、実際に熔融紡糸機や射出成形装置を放射光施設に持ち込んで、押出成形する際の結晶化過程や反応性高分子ブレンドの混練過程での相分離挙動のその場観察を行うなど、成形加工研究に応用した事例などもある。

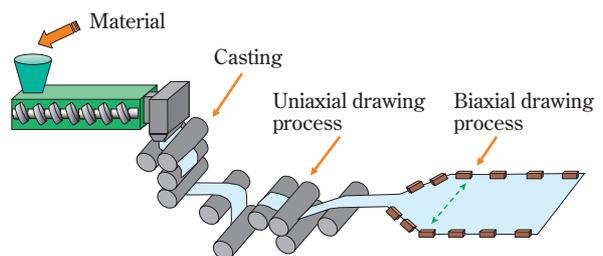


Fig. 3 Schematic illustration of sequentially biaxial drawing process

成形加工プロセスに関して、Fig. 3に示すようなポリプロピレンの延伸方式の一つであるテンター逐次二軸延伸工程を例にとって説明する。まず、縦延伸（一軸延伸）工程では複数のロールを使用し、そのロール回転速度差を利用してフィルムが延伸され、変形機構はネッキングによる。このような場合、引張試験による変形挙動を理解することにより、成形加工時における現象をおよそ把握することができる。

Ziegler-Natta触媒系のポリプロピレン（zPP）およびメタロセン触媒系ポリプロピレン（mPP）の加熱延

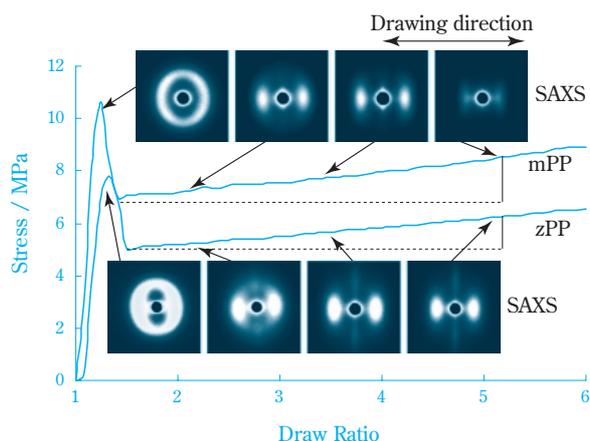


Fig. 4 Stress-strain curves and corresponding time-resolved 2D SAXS patterns

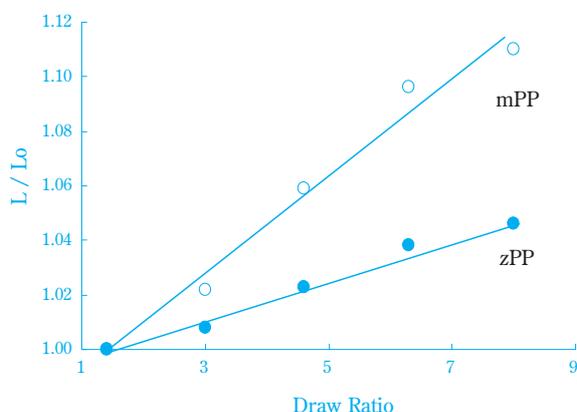


Fig. 5 Changes of long period as a function of DR; L/L_0 is normalized value by dividing long period at each DR by that obtained at the point just beyond necking

伸挙動（延伸温度120℃、延伸速度10% strain/sec）を比較検討した事例をFig. 4およびFig. 5に示す。加熱延伸挙動のその場観察は高エネルギー加速器研究機構の小角散乱ステーション（BL-15A）において実施した。また、実験で用いた試料の基本構造をTable 1にまとめた。

Fig. 4に示すように、降伏応力（DR = 1.2）やネッキング後の延伸応力の変化（DR = 1.5 ~ 6.0）が試料により異なり、延伸応力の違いがポリプロピレンの高次構造変化の違いとしてSAXS像に反映されている。mPPでは、ネッキング後の延伸領域においてスポット状のSAXS像のみが延伸方向に観測されるが、zPPでは、スポット状SAXS像以外にストリーク状のSAXS像が延伸方向とは直交する方向において観察されることがわかる。スポット状SAXS像は延伸方向に配列したラメラ構造の構造周期（長周期）に起因する散乱であり、Fig. 5に長周期変化の延伸倍率依存性を比較して示した。mPPはzPPに比べ長周期の変化が大きいことがわかる。

上述のように、シンクロトロン放射光は構造と物性との相関を検討するうえで有力な手法であり、成形加工時における延伸応力の発現機構をナノ構造変化と関連付けて考察することが可能となる。mPPのような分子量分布が狭いポリプロピレンは高次構造が比較的均一であると考えられ、延伸においてラメラ構造が協同的に変形に関与し大きな延伸応力を要する一方で、zPPのように分布が広いポリプロピレンになると、あまり変形に関与しないラメラ構造から変形しやすいラメラ構造までその高次構造に分布があり、延伸に対して一部のラメラ構造が低応力でその秩序性を失う程度にまで塑性変形を起こしていることがわかってきた。

(2) 加熱二軸延伸挙動のその場観察

ポリプロピレンのテンター逐次二軸延伸プロセスでは、Fig. 3に示すように、縦（一軸）延伸ならびに横（二軸）延伸により製品であるフィルムが製造される。そこで、縦延伸に続く延伸工程である横延伸における加熱変形挙動を検討するために、小型の加熱二軸延伸装置¹¹⁾を試作し、ポリプロピレンの逐次二軸延伸挙動の観察を試みた。

Table 1 Characteristics of iPP samples

Sample	M_w	M_w/M_n	CXS ^a (wt%)	[mmmm] ^b	$[\eta]$	T _m (°C)	Density (g/cm ³)
zPP	435,000	5.1	4.0	0.91	2.1	160.9	0.901
mPP	364,000	1.9	0.1	>0.99	2.2	160.1	0.905

^aFraction soluble in *p*-xylene at 20°C

^bIsotactic pentad fraction determined by ¹³C NMR

Fig. 6に装置の概要ならびに逐次二軸延伸実験（延伸温度160、延伸速度10% strain/sec）で観察されたSAXSおよびWAXS像の一例を示す。本装置では、上下および左右それぞれ対をなした延伸バーが等しい距離だけ反対方向に移動する機構を有しており、同時二軸延伸や逐次二軸延伸などの延伸操作を行うことができる。また、延伸挙動をその場観察するために、延伸中において常に静止状態にある試験片中心部にX線が照射されるよう設計した。

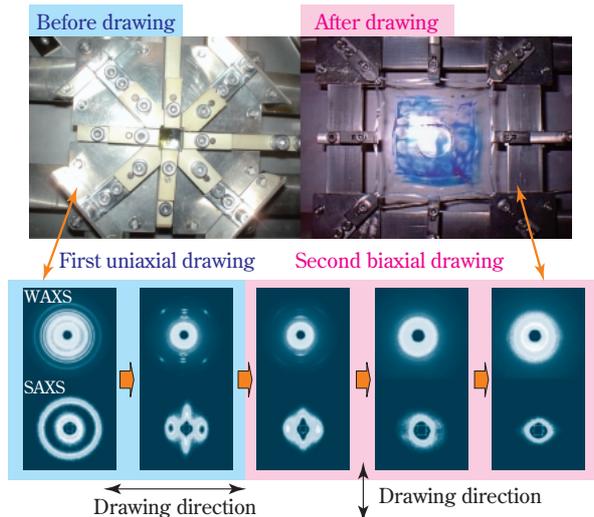


Fig. 6 Newly designed biaxial drawing machine and changes of WAXS and SAXS patterns observed during sequentially biaxial drawing process

用いた試料はTable 1に記載のzPPであり、延伸温度は異なるものの前述と同様のSAXS像が初めの一軸延伸過程で観測されている。またWAXS像は、ポリプロピレンの α 晶が延伸方向に対してc軸配向していることを示している。一軸延伸に引き続いて行われる直角方向の延伸（二軸延伸）過程では、スポット状のSAXS像は比較的早い段階でアーク状に変化し、分裂したのち二軸延伸方向に移行する一方、ストリーク状のSAXS像は菱形から円形へと徐々にその形態が変化するなど興味深い結果が得られる。このようなナノ構造変化についての情報は、材料設計における設計指針を提案する上で有用な情報となる。

3. マイクロビームX線による局所構造解析^{5), 12)}

ミクロンサイズに絞ったX線マイクロビームは、単繊維、人間の毛髪や高分子球晶内部の微細構造評価など、ナノ構造の空間的な不均一性の評価に応用されている。我々は、ネッキング変形について更に詳細な検討を行うために、加熱延伸過程におけるポリプロピレン球晶構造の延伸挙動のその場観察を新た

に試みた。Fig. 7にSPring-8のビームライン（BL40XU）にて実施したマイクロビームWAXS・SAXS同時測定による延伸挙動のその場観察実験のレイアウトを示す。

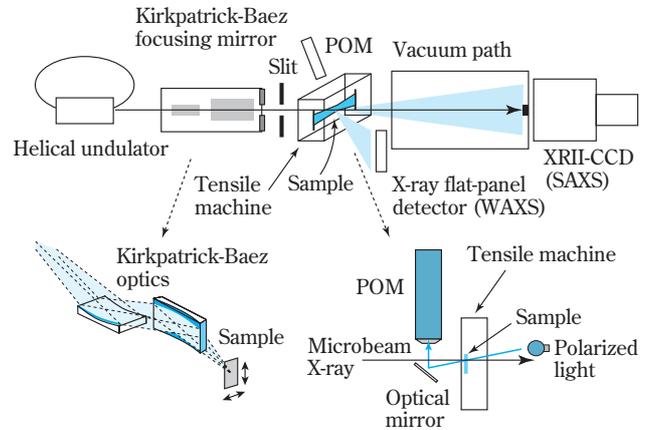


Fig. 7 Experimental setup for in-situ microbeam SAXS-WAXS simultaneous measurement

本手法では、延伸中においても常に特定の観察部位にマイクロビームを照射するために、偏光顕微鏡（POM: Polarized Optical Microscope）によりマイクロビームの照射位置ならびに試料の観察部位を観察するシステムや、試料位置を $1\mu\text{m}$ の精度で移動可能な機構を有する延伸観察用引張試験機¹³⁾が適用されている。

Fig. 8は、加熱延伸挙動のその場観察により得られたzPPのSAXS、WAXSならびにPOM像であり、本手法は一つの球晶内部に形成されているナノ構造の空間分布ならびにその変形挙動を評価できることが最

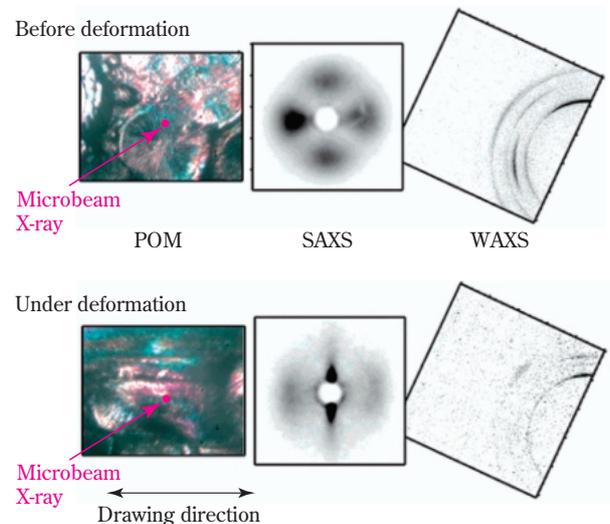


Fig. 8 Representative POM-SAXS-WAXS data sets of zPP observed during hot drawing

大の特徴である。紙面左右方向のSAXS像および上下方向のWAXS像から、球晶の動径方向に成長した“親ラメラ構造”と呼ばれる構造の結晶形態や長周期に関する情報、また親ラメラ構造とは向きを異にして形成される“娘ラメラ構造”と呼ばれる構造に関する情報が紙面上下方向のSAXS像および左右方向のWAXS像から評価することができる。なお、通常のX線では、ビーム径が大きく、変形前のWAXS像およびSAXS像は多数の球晶構造に内在する全ての方向に形成されたラメラ構造が散乱体となるためにリング状パターンとして観測されるにすぎない。

Fig. 9に、延伸過程における親ラメラ構造ならびに娘ラメラ構造の長周期およびSAXSプロファイルの半値幅 (FWHM) の変化を解析した事例を示す。親ラメラ構造の長周期やFWHMはFrame No.の小さい変形初期の段階から変化している様子がわかる。これらを含めた詳細な検討から、zPPの変形挙動には少なくとも二つのステップ、すなわち 1) 初めに延伸方向に配列している親ラメラ構造が変形し、2) 親ラメラ構造の断片化が起きる変形領域で娘ラメラ構造の変形が起きることなどが明らかとなった。異なる観察部位におけるラメラ構造変形挙動の検討などにより、今後さらに機構解明が進展していくものと思われる。

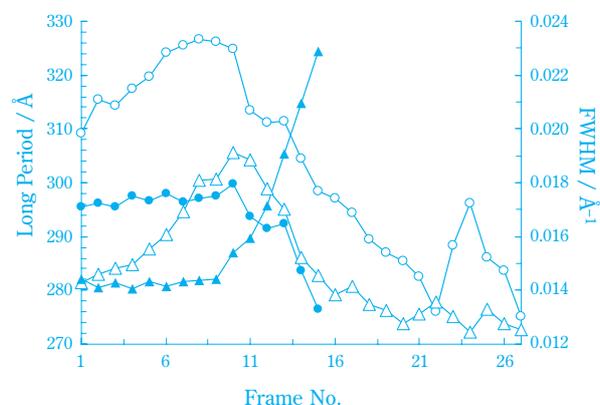


Fig. 9 Changes in long period and FWHM in parent and daughter lamellae obtained from the sector averaged SAXS profiles of zPP; ○ long periods (parent lamellae), ● long periods (daughter lamellae), △ FWHM (parent lamellae), ▲ FWHM (daughter lamellae)

中性子利用研究

1. 中性子による散乱法^{14), 15)}

中性子とは、電荷0、質量1u (u:1原子質量単位 = 1.661×10^{-27} kg)、スピン1/2のフェルミ粒子であり、特徴としては、1) 電荷0により原子核の周り

子に遮られることなく原子核まで到達し、原子核によって散乱されることや、2) スピン1/2のため原子核の周りにある電子が磁場を作る場合には、その磁場によって散乱されることであり、Fig. 10にその原理を模式的に示す。中性子による散乱現象は、弾性散乱と呼ばれる物質と中性子との間でエネルギーの交換がない散乱とエネルギーのやり取りを伴う非弾性散乱とに大別される。ナノスケールからミクロンスケールにおける構造研究で利用される中性子小角散乱 (SANS: Small Angle Neutron Scattering) や超小角中性子散乱 (U-SANS: Ultra-Small Angle Neutron Scattering)、薄膜や多層膜の表面・界面の構造評価に利用されている中性子反射率法 (NR: Neutron Reflectometry) などは前者の弾性散乱現象を計測する手法に属する¹⁶⁾。後者は、格子振動や高分子のセグメント運動など力学的な研究で主に取り扱われ、中性子スピンエコー法 (NSE: Neutron Spin Echo)、準弾性中性子散乱 (QENS: Quasi-Elastic Neutron Scattering) など様々な手法がある。

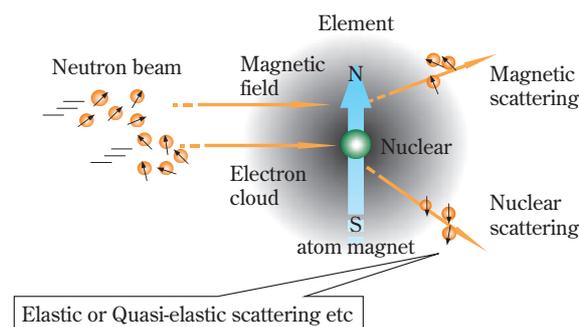


Fig. 10 Schematic illustration of neutron scattering

中性子は、高分子をはじめソフトマテリアルの構造研究に極めて有効なプローブであり、中性子を線源とした散乱法は、光散乱やX線散乱とは異なる散乱起源に起因した独特の特徴を持っている。Table 2にシンクロトロン放射光を用いたSAXSとSANSの特徴を比較して示す。中性子を用いる場合も散乱の基本原理は同じであり、フラックス (輝度) や分解能の点では放射光SAXSが格段に優れている。しかしながら、Table 3に比べて示すように、中性子に対する原子核の散乱能 (Scattering length) が水素(H)と重水素(D)とで大きく異なっており、この違いがSANSにおいて散乱コントラストを与える。高分子などのソフトマテリアルはその多くが水素を持っているため、高分子凝集系中の特定の分子のHをDに置換 (重水素ラベル法) することや溶媒にD₂Oを用いてD-H散乱コントラストをSANSにて計測することにより、バル

Table 2 Comparison of SAXS and SANS features

	Flux	Scattered body	Scattering	Resolution	Wavelength	Beam size	Energy
SAXS	$\sim 10^{11}/\text{cm}^2$	Electron	Electron density	$\sim 0.1\%$	$\sim 1.5\text{\AA}$	$\sim 1\text{mm}$	$\sim 10\text{keV}$
SANS	$\sim 10^6/\text{cm}^2$	Nuclear	Scattering length	$\sim 10\%$	$\sim 10\text{\AA}$	$\sim 5\text{mm}$	$\sim 1\text{meV}$

Table 3 Neutron scattering length of fundamental elements

	H	D	C	N	O
Scattering length/fm	-3.74	6.67	6.65	9.40	5.80

fm = 10^{-15}m

クや溶液中における高分子鎖の形態や、高分子鎖間に働く相互作用の程度を直接調べることが可能となる。その他の特徴として、SANSはSAXSに比べエネルギーレベルが低いことが挙げられ、中性子の照射による試料損傷が少ないといった点は、ソフトマテリアルはじめ生体関連物質には利点となる。

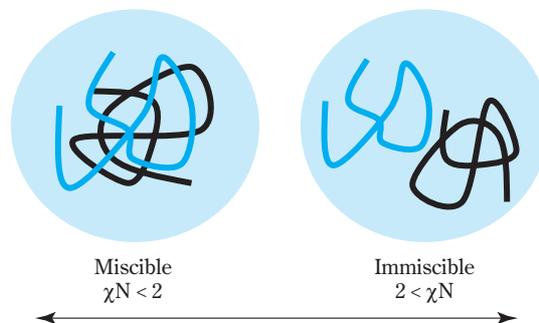
中性子の発生源には、原子炉からの ^{235}U 燃料の核分裂連鎖反応による定常中性子と加速器で発生するパルス中性子の主に二通りがあるが、原子炉等からの冷中性子（液体水素などの冷却剤で冷却された長波長の中性子）がSANSの線源としては主流となっている。SANS実験では、基本的には原子炉から出た波長分布を有する冷中性子を単色化するモノクロメータ、単色化された冷中性子の進行方向を高い精度で制限するピンホール型コリメータ、試料部および真空の移動管に検出器を組み込んだ検出部の順に配列された光学系をとり、調べたい構造スケールに応じてコリメータや検出器の位置調整が行われる。

2. 溶融状態における構造物性研究

(1) ポリオレフィンブレンドの相溶性評価⁶⁾

1932年にChadwickによって発見された中性子は、古くは無機物質の磁気構造解析や有機物質の水素原子の位置決定などに用いられていた。高分子科学の分野で登場するのは、1970年代に入ってからであり、“バルク中の高分子鎖はGauss鎖である”というFloryの理論的予測がSANSにより実験的に検証されたことに端を発し、de Gennesによるスケリング理論の構築に中性子が大きく貢献する。1980年代に入ると高分子ブレンド系における高分子鎖の形態解析やFlory-Hugginsの相互作用パラメータ(χ)の評価、ブロック共重合体の相転移挙動などの研究で多くの業績が挙げられた¹⁶⁾。

溶融状態における高分子鎖の形態や分子間相互作用はその後の成形プロセスならびに成形加工品の諸

**Fig. 11** Conformation of polymer chains in binary blend

物性に大きく影響するため、工業的にも注目されるようになる。相互作用パラメータ(χ)とは、混合に伴う系の自由エネルギー変化を記述する際に定義され、重合度(N)との積(χN)として相互作用の強さを示す指標であり、Fig. 11に χN と高分子鎖の形態との関係を模式的に示す。

SANSは、オレフィン系高分子などの分子構造や電子密度、屈折率など諸物性が類似しているブレンド系においても利用でき、実際に種々のエチレン α オレフィン共重合体とアイソタクチックポリプロピレン(iPP)との相溶性検討などに用いられ、共重合体の分子構造（短鎖分岐の量や長さ）と結び付けた相互作用の定量的解析がなされている¹⁷⁾。

水素結合など特異的な分子間相互作用がないポリオレフィン系ブレンドでは、分散力が高分子鎖間に働く支配的な相互作用であると考えられているが、

Table 4 Characterization of fractionated polymer samples

Sample name	M_w	M_w/M_n	M_z
d-iPP	15,000	1.44	20,000
h-iPP	16,000	1.38	21,200
aPP	35,000	1.34	44,600
a(P/B) (P/B = 80 : 20) ^a	32,600	1.30	42,900
a(P/B) (P/B = 60 : 40)	32,000	1.50	47,000
a(P/B) (P/B = 37 : 63)	37,000	1.34	47,000
a(P/B) (P/B = 13 : 87)	34,000	1.42	44,300
aPB	26,000	1.44	35,100

^aThe ratios between propylene and butene in a(P/B)s are molar ratios

ポリオレフィンブレンドの相溶性の機構はよくわかっていない。そこで我々は、アタクチック系プロピレン α オレフィン共重合体を新たな研究対象としてiPPとの相互作用をSANSにより評価することを試みた。Table 4にSANSで用いた試料の基本構造を示すが、1) 重水素化した試料や、2) 分子量分布が狭く共重合組成が均一である試料を用いることにより、相互作用パラメータ(χ)の定量的解析が可能となる。

Fig. 12に東京大学物性研究所の小角中性子散乱装置(SANS-U)を用いて実施したSANSの測定例を示す。ブレンド系におけるSANSでは、(Eq. 1)で記述される干渉性散乱断面積($d\Sigma/d\Omega$)が散乱ベクトル(q)の関数として測定され、(Eq. 2)で表される構造因子 $S(q)$ を用いて実験データを再現する(実線)ことにより、慣性半径 R_g ならびに χ が実験的に見積もられる¹⁸⁾。

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \left(\frac{b_D}{D} - \frac{b_H}{H} \right)^2 \cdot S(q) \quad (\text{Eq. 1})$$

$$S(q)^{-1} = [{}_D N_{w,D} \quad {}_D P_D(q^2 R_{g,D}^2)]^{-1} + [{}_H N_{w,H} \quad {}_H P_H(q^2 R_{g,H}^2)]^{-1} - 2\chi_{DH} / 0 \quad (\text{Eq. 2})$$

ここで、 b は散乱長、 ρ は比容積、 N_w は重量平均分子量、 ρ は体積分率、 $P(q^2 R_g^2)$ は構造因子、 q は散乱ベクトル、 R_g は慣性半径であり、添え字DおよびHは重水素ならびに水素の表記である。

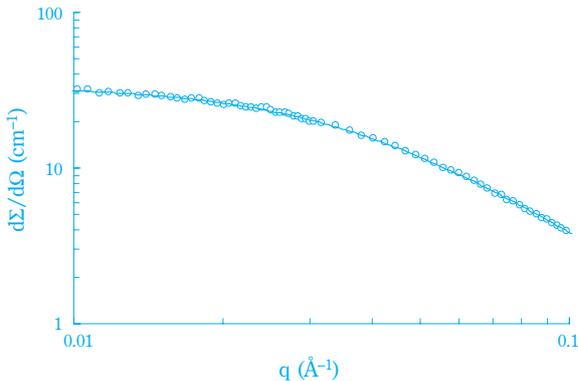


Fig. 12 SANS intensities obtained from d-iPP/a(P/B) (P : B = 60 : 40) blend at 190°C

Fig. 13に相互作用パラメータ(χ)の解析例を示す。aPBとiPPとの相互作用パラメータ(χ)が負値であることや、共重合体組成に依存して相互作用パラメータ(χ)が変化することがわかる。この結果はiPPとアタクチック系プロピレン-ブテン共重合体とのブレンドは熔融状態で“相溶系”であることを示している。また、相互作用パラメータ(χ)の温度依存性など解析

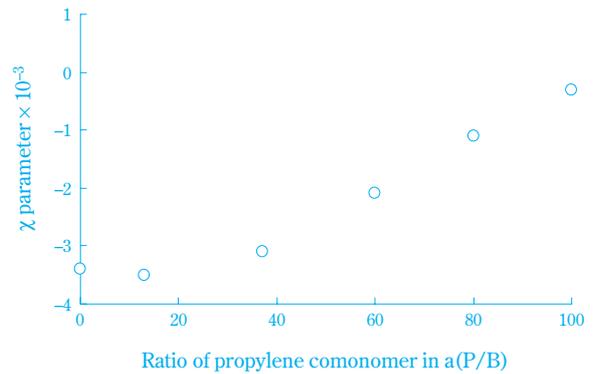


Fig. 13 Flory-Huggins interaction parameter plotted against propylene content in a(P/B)

から、オレフィン系ブレンドに働く相互作用の全貌を解明するためには、分子間相互作用の理論^{19)–21)}を更に拡張する必要があることが本研究からも明らかになってきた。

(2) 外部場下における高分子鎖の形態観察⁷⁾

近年は、装置開発や実験技術の進歩に伴い、流動場における高分子鎖の形態観察²²⁾やリビング重合過程のその場観察²³⁾など動的構造解析にSANSが適用されるようになってきている。Fig. 14に、日本原子力開発機構の中性子小角散乱装置(SANS-J)にて実施した定常流場におけるSANS像の測定例を示す。試料には重水素化高密度ポリエチレン(D-HDPE)と直鎖状低密度ポリエチレン(H-LLDPE)のブレンドならびに低密度ポリエチレン(H-LDPE)とのブレンドを用い、SANS仕様の小型加熱せん断装置を使用して得られたSANS像を比較して示した。静止場ではD-HDPEの分子鎖が等方性な形態であることを示唆するSANS像がどちらの系においても観測されるが、定

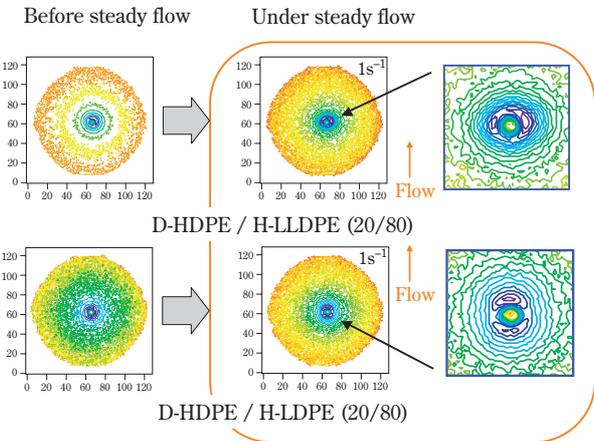


Fig. 14 2D SANS patterns before and under steady flow

常流場に対しては、D-HDPE/H-LLDPEブレンドではD-HDPEの分子鎖が流れ方向に伸長していることを示すSANS像が観測される一方、D-HDPE/H-LLDPEブレンドではD-HDPEとH-LLDPEとが流動誘起相分離を起こしていることを示唆するSANS像が観測される。

SANSは外場下における高分子鎖の形態や相溶性の評価にも極めて有効な手法であり、強度や時間分解能などの克服すべき課題が幾つか残されてはいるものの、その場観察の計測プローブとして今後も積極的に活用されていくものと思われる。

3. 成形加工品の固体構造評価⁸⁾

現在、高分子物理の分野において盛んに議論されている話題の一つに流動誘起結晶化があり、先に述べたような高分子鎖の伸長や流動誘起相分離などの現象がその後の結晶化過程に影響するため複雑なものとなる。紡糸や射出成形などの成形プロセスでは、“トルコ料理の串焼き”にその形が似ていることから「シシケバブ構造」と名付けられた、Fig. 15に示すような板状の構造（ケバブ構造）と針状の構造（シシ構造）からなる結晶構造が、流動誘起結晶化により形成されることがある。このシシケバブ構造は、高分子量のポリマーを追添することによりその形成が促進されることが古くから知られているが、その形成機構やその他の分子量のポリマーが流動誘起結晶化に果たす役割についてはよく理解されていない。

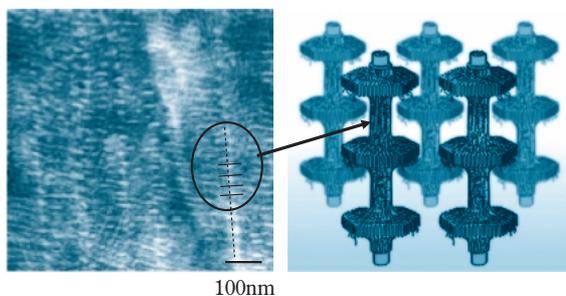


Fig. 15 TEM image of injection molded iPP and schematic illustration of “Shish-Kebab” structure

現在のSANSでは、流動誘起結晶化をその場観察することは中性子強度の点で不可能であるが、1) 重水素ラベル法や、2) 小型の成形加工装置による少量での加工技術を駆逐することにより、流動結晶化によって成形加工された試料を構成する全分子量成分のうち、注目する特定の分子量のポリマーの形態を直接評価することが可能である。

Fig. 16に高分子を対象試料とした時にSANSで用いられる重水素ラベル法の概念を模式的に示す。水

素化ポリマー（H体）に対して、特定の分子量のH体ポリマーを重水素化ポリマー（D体）に置換する、あるいは少量追添することによりD体ポリマーの形態がSANSにより観測される。D体ポリマーとH体ポリマーの量比は逆の関係になってもよい。我々は、分子量の異なるH体およびD体ポリプロピレンをそれぞれ重合し、高分子量、中分子量、低分子量成分を2：4：1の比で混合して分子量分布の広いモデルポリマーを作成し、構成している各分子量成分のうち、一つの成分のみを重水素ラベルした各種モデル試料を作成した。Table 5にSANSで用いた試料の基本構造を示す。そして特殊な小型射出成形装置²⁴⁾を利用して各種モデル試料を射出成形した成形品においてSANS測定を行った。

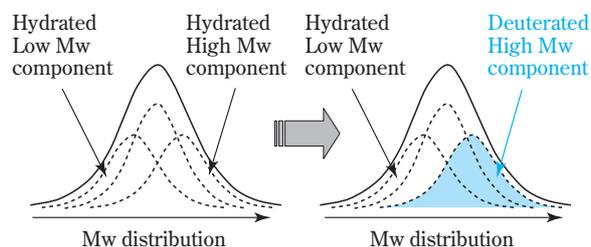


Fig. 16 Schematic illustration for deuterated labeling technique

Table 5 Weight-average molecular mass (M_w) and polydispersity (M_w/M_n) of the deuterium-labeled fraction and of the blend as a whole

Sample	D-labeled polymer		Blended whole material ^a	
	M_w	M_w/M_n	M_w	M_w/M_n
Low-D	41,000	2.4	467,000	8.3
Mid-D	197,000	3.2	486,000	7.9
High-D	1,781,000	3.1	557,000	8.6

^aD-labeled polymer contents=13wt%

Fig. 17に各成形品から得られたSANS像とSAXS像を比較して示すが、試料の電子密度差に由来して観測されるSAXS像はどれも同様のパターンを示している。一方、D-Hコントラストに由来する散乱が観測されるSANS像においては、重水素ラベルしたポリマーの分子量の違いを反映して、試料間で大きく異なる散乱パターンが得られた。詳細な検討の結果、1) シシ構造に由来するSANS像が流れ方向と直交する方向に存在していることや、2) 低分子量や中分子量成分もシシ構造の形成に関与していることが確認された。この実験事実は、シシ形成機構が、これまで考えら

れてきた“高分子量成分のみが凝集してシシ構造を形成する機構”ではなく、“高分子量成分が中分子量ならびに低分子量のポリマーも巻き込みながらシシ構造を形成していく機構”であることを示唆している。この知見は、シシケバブ構造の形成機構の本質を解明するうえで非常に重要なものである。

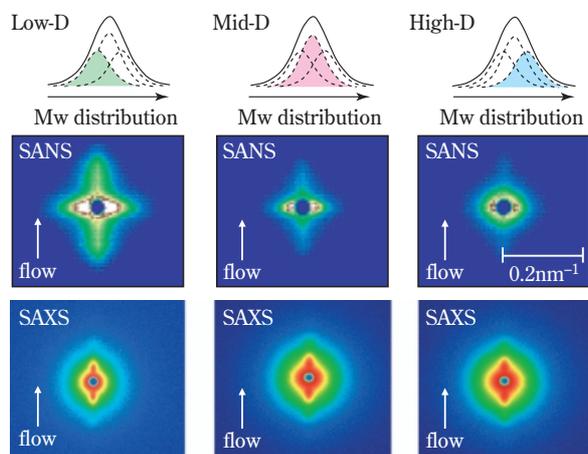


Fig. 17 Comparison of SAXS and SANS patterns obtained from injection molded iPPs with different deuterated Mw component

おわりに

本稿では、シンクロトロン放射光ならびに中性子をプローブとして利用したポリオレフィンの構造解析研究について、散乱法によるフィルム延伸挙動の観察技術や成形加工品の構造解析などを事例として述べてきた。これら量子ビームの利用研究は、最先端高分子科学のみならず高分子産業においても極めて有効であり、新規材料の開発や製品加工研究に今後ますます活用されていくものと思われる。また、今後の量子ビームを用いた研究は、赤外・X線自由電子レーザーをはじめ、茨城県東海村に建設予定の世界最高の陽子ビーム強度をもった加速器群によるパルス中性子源やSPring-8にて計画中の「フロンティアソフトマター開発産学連合ビームライン」の建設など大きな転機を迎えようとしており、更なる期待が寄せられている。

謝辞

本研究は、SPring-8における一般課題、また、高エネルギー加速器研究機構、日本原子力研究開発機構、ならびに東京大学物性研究所との共同研究により実施されたものであり、本研究を実施するにあたりご指導頂きました東京大学新領域創成科学研究科

雨宮慶幸教授ならびに篠原佑也助教、名古屋大学工学研究科 松下裕秀教授、東京大学物性研究所 柴山充弘教授、ならびに日本原子力研究開発機構 橋本竹治教授ならびに小泉智博士に深く感謝致します。

引用文献

- 1) 伊地知 靖人, 佐賀 祐司, 藤井 丈志, 山本 圭作, 住友化学, 1995-II, 30 (1995).
- 2) 笠原 達也, 山口 登, 水沼 考二, 藤井 丈志, 住友化学, 1999-II, 4 (1999).
- 3) 桜井 孝至, 笠原 達也, 山口 登, 高分子加工, 53 (1), 24 (2004).
- 4) T. Sakurai, Y. Nozue, T. Kasahara, K. Mizunuma, N. Yamaguchi, K. Tashiro, and Y. Amemiya, *Polymer*, **46**, 8846 (2005).
- 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) Y. Nozue, T. Sakurai, H. Hozumi, T. Kasahara, N. Yamaguchi, M. Shibayama, and Y. Matsushita, *Macromolecules*, **40**, 273 (2007).
- 7) T. Kasahara, T. Sakurai, T. Fujii, and S. Koizumi, *JAERI-Review*, 2002-028, 77 (2002).
- 8) S. Kimata, T. Sakurai, Y. Nozue, T. Kasahara, N. Yamaguchi, T. Karino, M. Shibayama, and J. A. Kornfield, *Science*, **316**, 1014 (2007).
- 9) “シンクロトロン放射光の基礎”, 大柳 宏之編, 丸善 (1996).
- 10) 伊藤 和輝, 雨宮 慶幸, 放射光, **13**, 372 (2000).
- 11) 住友化学(株), 特開2003-207430 (2003).
- 12) 野末 佳伸, 雨宮 慶幸, 放射光, **19**, 356 (2006).
- 13) 住友化学(株), 特許申請中.
- 14) J. S. Higgins, and H. C. Benoît, “Polymers and Neutron Scattering”, Oxford University Press (1994).
- 15) 松下 裕秀, “中性子による計測と利用” 日本アイソトープ協会編, 丸善 (1999), p. 94.
- 16) 松下 裕秀, 化学と工業, **52** (1), 25 (1999).
- 17) M. Seki, H. Uchida, Y. Maeda, S. Yamauchi, K. Takagi, Y. Ukai, and Y. Matsushita, *Macromolecules*, **33**, 9712 (2000).
- 18) P. G. de Gennes, “Scaling Concepts in Polymer Physics”, Cornell University Press (1979).
- 19) F. S. Bates, M. F. Schultz, J. H. Rosedale, and K. Almdal, *Macromolecules*, **25**, 5547 (1992).
- 20) W. W. Graessley, R. Krishnamoorti, G. C. Reichart, N. P. Balsara, R. J. Butera, L. J. Fetters, and D. J. Lohse, *Macromolecules*, **28**, 1260 (1995).
- 21) K. F. Freed, and J. Dudowicz, *Macromolecules*, **31**,

6681 (1998).

22) Y. Takahashi, Y. Ukai, M. Seki, and Y. Matsushita, *Kobunshi Ronbunshu*, **62**, 23 (2005).

23) R. Motokawa, S. Koizumi, T. Hashimoto, T.

Nakahira, and M. Yasunaka, *Physica B; Condensed Matter*, **385-386** (1), 780 (2006).

24) J. A. Kornfield, G. Kumaraswamy, and A. M. Issaian, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 6383 (2002).

PROFILE



桜井 孝至

Takashi SAKURAI

住友化学株式会社
石油化学品研究所
主任研究員 工学博士



笠原 達也

Tatsuya KASAHARA

住友化学株式会社
石油化学品研究所
主席研究員
(現職: ラーベグリアファイニングアンドペトロケミカルカンパニー)



野末 佳伸

Yoshinobu NOZUE

住友化学株式会社
石油化学品研究所
主任研究員 工学博士



山口 登

Noboru YAMAGUCHI

住友化学株式会社
石油化学品研究所
研究グループマネージャー 主席研究員