

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 7日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750197

研究課題名（和文）

高分子延伸流動場における構造形成の分子量依存性

研究課題名（英文）

Molecular weight effects on structural formation of polymers under shear flow

研究代表者

松葉 豪 (MATSUBA Go)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：10378854

研究成果の概要（和文）：

高強度、高弾性率高分子材料に欠かすことの出来ないシシケバブ構造の形成プロセスを明らかにするために、各分子量成分の効果およびコンホメーションの変化に着目して研究を行った。量子ビームを用いた実験の結果、低分子量成分が10ナノメートル程度の良く配向した構造を作りやすくなっていることがわかった。また、コンホメーション変化の観測から結晶前駆体が結晶と同じコンホメーションを持っていることを示すことに成功した。

研究成果の概要（英文）：

In order to clarify the shish-kebab formation process, we carried out the quantum beam analysis and FT-IR measurements. Especially, the effects of molecular weight on the shish-kebabs and conformational changes were focused on. By neutron and synchrotron radiation x-ray scattering measurements, we observed the oriented structure of low molecular weight component with about 1 micron. From FT-IR measurements, we succeeded the conformation of precursors, which has crystalline conformations.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：高分子材料物性、ナノ構造、繊維材料、高分子物性

1. 研究開始当初の背景

高分子は非常に長い分子鎖であり、その結晶化挙動は未解明な部分が多い。たとえば、流動延伸場において結晶化させると、ランダムコイルで表すことの出来る熔融状態からシシケバブ構造と呼ばれる複雑な高次構造をとることが知られている。シシケバブ構造

は延伸鎖からなる結晶構造（シシ構造）とシシ構造の周りに成長したラメラ晶（ケバブ構造）からなっている。なかでも、シシ構造は高機能・高弾性率高分子材料の分子論的起源と考えられている。しかし、ランダムコイルからなる高分子熔融体から、絡み合いを解き

ほぐしつツシシ構造を形成するプロセスについては高分子物理の未解明の問題の一つである。

これまで、重水素ポリエチレン中に、ごく少量の超高分子量ポリエチレンを混合させた試料を延伸させて小角中性子・X線散乱を行い、その精密構造解析を行った。小角X線散乱および中性子散乱測定においては、延伸に平行方向のスポット状のプロファイルが観測された。これは、ケバブ構造に起因していることが示された。さらに、中性子散乱のみ延伸方向に垂直方向にストリーク状の散乱が観測された。小角X線散乱測定で観測できないことから、結晶の存在によるものではなく、主に成分揺らぎに起因していることがわかった。これは、すなわち超高分子量成分（軽水素）からなるシシ構造が存在していることがわかった。すなわち、その周りに重水素からなるケバブ構造が存在していることを示した。

以上のことから超高分子量成分が外場によって「引き伸ばされ」ておりシシ構造を形成していることを実験的に初めて示した。しかし、高分子材料は本質的に広い分子量分布を持っているため、中～低分子量成分が高次構造の中で果たす役割については解明されていない。

2. 研究の目的

高分子成形加工において、各分子量成分の果たす役割を明らかにすることで、高分子の高機能化、高分子高次構造の完全な制御、すなわち「物性をコントロールしたオーダーメイド型の高分子材料」を作製できる。そこで、本研究では「延伸流動結晶化時における各分子量成分の役割」を明らかにすることを目的に延伸流動時の構造形成過程をミリメートル、ミクロンからナノメートル、さらにはコンホメーションの変化に至る広い空間スケールから明らかにすることを試みる。重水素化合物を積極的に利用し、重水素-軽水素のコントラストを利用して構造形成過程を示す。

3. 研究の方法

延伸流動場における構造形成過程をコンホメーションからナノメートル、ミクロンに至る広い空間スケールにて観察することを試みた。高分子材料は広い分子量分布を持っていることため、各分子量成分の役割に着目してこれを明らかにする。まず、分子量が異なる軽水素高分子を用いた測定から高分子鎖の絡み合いの効果について議論する。既存の装置ではセンシティブリティや延伸装置が不十分であり、光散乱装置や引張セルの改良を行う。さらに、重水素/軽水素ブレンドの中性子・X線（量子ビーム）を用いた構造解析を行う。また、二次元FT-IR法を用いたコンホメーションの変化の観測から、延伸流動場中におけるさまざまな分子量の高分子鎖の構造形成プロセスを観察する。

4. 研究成果

(1) 分子量が異なる延伸ポリエチレンの精密構造解析：

分子量の分布を持つ高分子材料に対して、各分子量の役割を明らかにするため、重水素化ポリエチレン中にいくつかの分子量を持つ軽水素ポリエチレンを混合させたポリマーブレンド作製した。これらの試料を125°C、6 cm/secの一定条件で延伸させ延伸ポリエチレンサンプルを作製し、分子量の効果を明らかにした。中性子散乱測定は茨城県東海村にある日本原子力研究開発機構内三号炉にあるSANS-U分光器を用いた。さらに、極小角領域の測定には集光レンズを取り付けたSANS-J-II分光器を用いた。またX線散乱測定は、広角X線回折はRigaku社製R-axis rapid、小角散乱は高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所内のフォトンファクトリーのBL15Aを用いて測定した。

図1に分子量が200万、30万、5.8万の試料のX線散乱像を示す。その散乱像には大きな変化は観測されなかった。すなわちX線散乱で観測できる「結晶・非晶からなる高次構造」について、分子量依存性はほとんどないことがわかった。

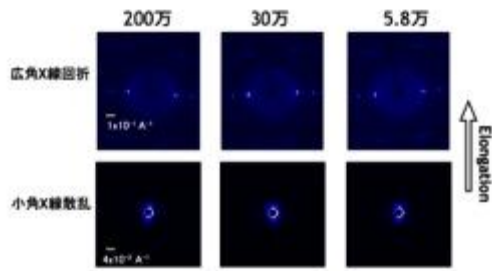


図1 さまざまな分子量を含む延伸ポリエチレンの X 線散乱像の分子量成分依存性

一方、図2に中性子散乱測定の結果を示す。それぞれカメラ距離が異なっており、10m とカメラ距離が長くなると 2.5m の場合よりより小角側の構造すなわち大きな相関を持つ構造を観測できる。この結果、シン構造の存在を示す鉛直方向のストリーク状の散乱が観測された。このストリーク上の構造は、10nm 程度の非常によく配向した構造を表していると考えられる。また、低分子量のほうが強いストリークが観測されたことから、配向構造の数密度が高くなっていることが分かった。一方、図3に示す極小角中性子散乱測定からはいずれの試料も配向していたが、そのプロファイルには大きな差はなくミクロンオーダーのフィブリル構造については、分子量による効果は高くないことが示された。

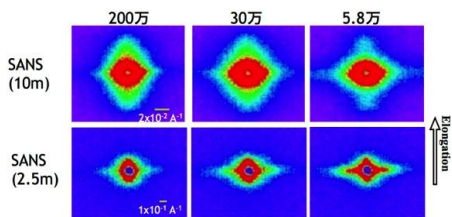


図2 さまざまな分子量を含む延伸ポリエチレンの小角中性子散乱像の分子量成分依存性

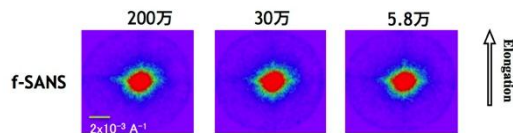


図3 さまざまな分子量を含む延伸ポリエチレンの極小角中性子散乱像の分子量成分依存性

(2)時分割 FT-IR を用いた配向前駆体の測定：FT-IR 測定に非常に敏感なバンドを持つ結晶性のポリスチレンを用いてシシケバブ構造の配向前駆体の測定を行った。実際の測定は、兵庫県西播磨にある SPring-8 の赤外分光ビームライン BL43IR の顕微赤外分光器にせん断セル CSS450 (Linkam 社製)を取り付け、その場観察測定を行った。その様子を図4に示す。窓材については、サファイヤや酸化セシウムなどを試したが、耐熱性が高く、せん断印加に耐えられる KRS-5 が最も本測定に向いていることがわかった。KRS-5 は $4000\sim 900\text{ cm}^{-1}$ の領域を測定することが可能である。試料のアイソタクチックポリスチレンは、融点 ($240\text{ }^{\circ}\text{C}$) よりも高温の $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ でせん断速度 30 s^{-1} でひずみ量 12,000 % のせん断を印加し、 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ で結晶化させたあと、加熱昇温過程の構造変化を観測した。



図4 SPring-8 の赤外ビームライン BL43IR にせん断セルを取り付けた様子。

顕微 FT-IR の結果を図5(a),(b)に示す。図5(a)には、らせん数 10 および 16 のバンドの二次元の分布を示す。なお、せん断方向は縦方向である。また、図5(b)に図5(a)の A,B,C それぞれの IR スペクトルを示す。二次元 IR 測定の結果、10 以上のモノマー数のらせんからなるコンホメーションからなる配向前駆体構造が出現した。

また、この配向前駆体構造の領域は約 $20\text{ }\mu\text{m}$ の幅を持って分布していた。また、加熱することによって $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近でらせんコンホメーションが融解し、ランダムコイルになった。これらの傾向はこれまで偏光顕微鏡によって観察されたミクロンスケールの配向前駆体構造の温度依存性と一致した。

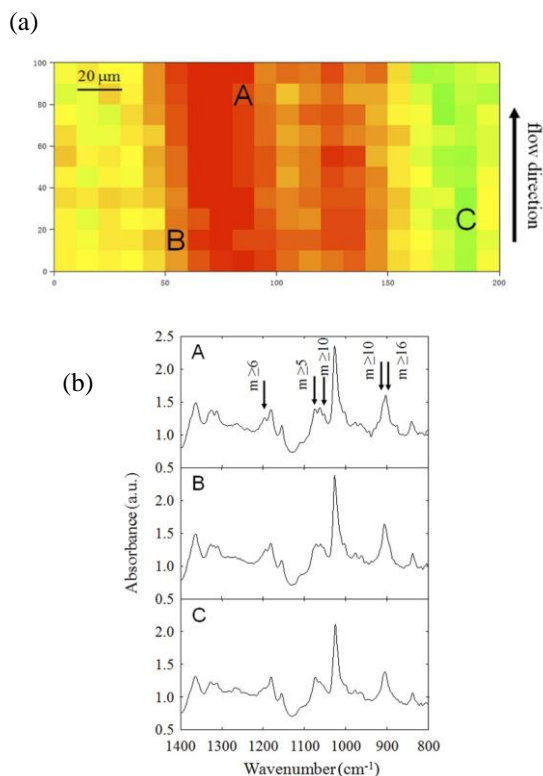


図 5(a) アイソタクチックポリスチレンの二次元 FT-IR スペクトル。らせん数 10 および 16。(b)図 5(a)の A,B,C の 1400~800 cm^{-1} のプロファイル。

これらのことは、すなわち、偏光顕微鏡で観察されたマイクロスケールの配向前駆体構造はらせんコンホメーションから構成されており、十分高温にすることによって融解することが示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

① Zhao Y, Matsuba G, Ito H, Shear-induced crystallization and rheological behavior of syndiotactic polystyrene, J. Mater. Res., 査読有, vol 27, 2012 1372-1378.

② Nishida K, Okada K, Asakawa H, Matsuba G, Ito K, Kanaya T, Kaji K, In situ observations of the mesophase formation of isotactic polypropylene—A fast time-resolved X-ray diffraction Polymer J., 査読有, vol 44, 2012, 95-101.

③ Zhao Y, Matsuba G, Nishida K, Fujiwara T, Inoue R, Polec I, Deng C, Kanaya T, Relaxation of shish-kebab precursor in isotactic polystyrene after short-term shear flow J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 査読有, 2011, vol 49(3), 214-221.

[学会発表] (計 30 件)

① Matsuba G, Tomita N, Hanano S, Nishida K, Kanaya T, Effects of various molecular weights components on shish-kebab structure with small angle x-ray and neutron scattering measurements, 第 242 回アメリカ化学会, 2011 年 8 月 31 日, 米国デンバー市

② 松葉 豪, 高分子の結晶化メカニズムと精密構造解析, 高分子学会年次大会, 2011 年 5 月 27 日, 大阪国際会議場 (大阪市)

③ Matsuba G, Ito C, Nishida K, Kanaya T, Detailed Analysis for Shish-kebab Structure during Drawing Process of Polyethylene, IUPAC Macro 2010, 2010 年 7 月 14 日, 英国グラスゴウ市

[その他]

ホームページ等

<http://polyweb.yz.yamagata-u.ac.jp/~matsuba/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松葉 豪 (MATSUBA GO)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号:

10378854

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし