

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410221

研究課題名(和文) その場分光測定を用いた結晶性高分子の非線型領域における変形および破壊機構の解明

研究課題名(英文) Deformation mechanism of semicrystalline polymers under high strains probed by in situ spectroscopic techniques

研究代表者

比江嶋 祐介 (Hiejima, Yusuke)

金沢大学・自然システム学系・助教

研究者番号：10415789

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：代表的なプラスチック材料であるポリエチレンやポリプロピレンの延伸および熔融・結晶化過程における分子レベルの構造変化を明らかにするために、ラマン分光法によるその場分光測定装置を製作した。ポリエチレンやポリプロピレンを一軸延伸すると、延伸方向への分子配向が進展するが、降伏領域においては、一旦延伸軸から傾いた方向へ配向し、分子鎖と垂直な方向に圧縮力が印加することが分かった。このことは、球晶が破碎して生成したラメラクラスターユニットの回転が降伏後の配向の起源であることを示唆している。

研究成果の概要(英文)：In situ Raman apparatus was developed to observe the microscopic deformation and melting/crystallization behavior of semi-crystalline polymers such as polyethylene and polypropylene. During the uniaxial stretching of these semi-crystalline polymeric solids, it was found that the molecular chains orient toward a direction tilt from the stretching axis in the yielding region, and that compression stress was applied perpendicular to the polymer chains. These peculiar deformation suggests that the rotational motions of the lamellar cluster units which is formed by the collapse of the spherulites are the origin of the orientation after the yielding.

研究分野：分光計測

キーワード：高分子材料物性 ポリオレフィン 延伸 結晶化 配向 ラマン分光

### 1. 研究開始当初の背景

代表的な結晶性高分子材料のポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)は、材料内部に複雑な階層構造を有しており、各スケールの高次構造が様々な物性発現に寄与することが知られている。一般に高分子材料は延伸を含む変形が加えられて製品となるが、その際に球晶の変形および破碎、ラメラ晶の微細化など高次構造に多様な変化が生じるが、それらの構造変化は分子量、温度など様々な要因により大きく変化するため、変形メカニズムの詳細は未だに明らかとなっていない。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、結晶性高分子材料の延伸過程や熔融・結晶化過程における微視的構造変化を直接的に観察することである。そのために、非破壊かつ非接触に分子および結晶構造の微視的な構造変化を検出する手法であるラマン分光法に着目した。

### 3. 研究の方法

ラマン分光法によるその場分光測定を実現するための装置を開発し、分子鎖の応力負荷状態や分子配向挙動を可視化するための解析方法の開発を行った。これらの手法を利用して、代表的な結晶性高分子材料であるPEおよびイソタクチックポリプロピレン(iPP)の延伸過程の観察を行った。本報告書では、PEの分子配向挙動に着目して記述する。

#### 3.1 試料調製

ペレット状の試料を卓上型ホットプレス機にて、210、20 MPaで熔融プレス後に、0で急冷し、各温度で4時間熱処理を施すことで、厚み約1 mmの測定用シートを調製した。試料の特性を表1に示す。幅4 mm、ゲージ長2 mmのノッチ型に打ち抜き試験片を作製した。

表1 試料の特性

Sample code	$M_w$	$M_w/M_n$	$T_a$ /°C <sup>a)</sup>	$\chi_v$ /% <sup>b)</sup>
HDPE19_66	$1.86 \times 10^5$	6.0	110	66
HDPE10_66	$1.00 \times 10^5$	5.9	100	66
HDPE19_60	$1.86 \times 10^5$	6.0	40	60
HDPE17_60	$1.70 \times 10^5$	15.0	110	60
MDPE	$1.70 \times 10^5$	15.0	40	54
LDPE	$6.9 \times 10^4$	3.8	40	41

a) アニール温度, b) 体積結晶度

#### 3.2 その場ラマン分光装置の開発

図1に本研究で作製したその場ラマン分光

測定装置の概略図を示す。光源としては、640 nm, 200 mWの半導体レーザーを使用した。測定部にアベ製作所製の両軸型小型引張試験器を設置し、試験片のゲージ部分にレーザー光を照射した。ゲージ部分からの散乱光は凸レンズにより集光し、露光時間1秒、積算回数10回の条件にて、ラマンスペクトルを得た。偏光ラマン測定のために入射光および散乱光の光路上に偏光板を設置した。一軸引張試験は、20にて延伸速度1 mm/minの条件にて行った。

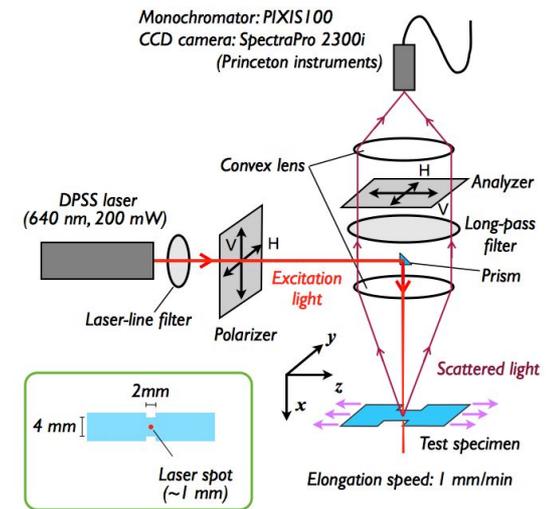


図1 一軸延伸過程のその場ラマン分光装置の概略図

#### 3.3 解析方法

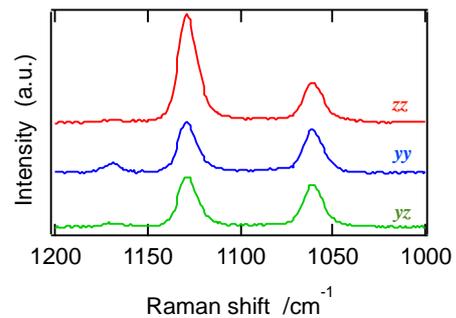


図2 偏光ラマンスペクトルの例(ひずみ8)

図2にその場偏光ラマンスペクトルの例を示す。延伸が進むと分子鎖は延伸軸(z軸)方向に配向するため、C-C対称伸縮振動に帰属される1130 cm<sup>-1</sup>のラマンバンドの強度は、偏光状態に強く依存する。各偏光状態における1130 cm<sup>-1</sup>バンドの積分強度から以下の式を用いて、配向パラメータ<P<sub>2</sub>>および<P<sub>4</sub>>を見積もった。

$$I_{zz} = b \left( \frac{8a^2 + 4a + 3}{15} + 2\langle P_2 \rangle \frac{4a^2 - a - 3}{21} + 3\langle P_4 \rangle \frac{a^2 - 2a + 1}{21} \right),$$

$$I_{yy} = b \left( \frac{8a^2 + 4a + 3}{15} - 4\langle P_2 \rangle \frac{4a^2 - a - 3}{21} + 8\langle P_4 \rangle \frac{a^2 - 2a + 1}{35} \right),$$

$$I_{yz} = b \left( \frac{a^2 - 2a + 1}{15} + \langle P_2 \rangle \frac{a^2 - 2a + 1}{21} - 4 \langle P_4 \rangle \frac{a^2 - 2a + 1}{35} \right)$$

ここで、 $a$  および  $b$  は定数であり、配向パラメータ  $\langle P_2 \rangle$  および  $\langle P_4 \rangle$  は、

$$\langle P_2 \rangle = \frac{3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2},$$

$$\langle P_4 \rangle = \frac{35 \langle \cos^4 \theta \rangle - 30 \langle \cos^2 \theta \rangle + 3}{8},$$

で定義される。配向分布関数  $N(\theta)$  は、ルジャンドル多項式  $P_n(x)$  を用いて、

$$N(\theta) = \sum_{n=\text{even}}^{\infty} \frac{2l+1}{2} \langle P_n \rangle P_n(\cos \theta)$$

で定義される。ここで、偏光ラマンスペクトルから決定される  $\langle P_2 \rangle$  および  $\langle P_4 \rangle$  を用い、高次の項を分子配向の情報エントロピー

$$S = - \int_0^{\pi} N(\theta) \ln N(\theta) d\theta$$

を最大化するように決定すると、配向分布関数  $N(\theta)$  は、

$$N(\theta) = \frac{\exp[\lambda_2 P_2(\cos \theta) + \lambda_4 P_4(\cos \theta)]}{\int_0^{\pi} \exp[\lambda_2 P_2(\cos \theta) + \lambda_4 P_4(\cos \theta)] \sin \theta d\theta}$$

で与えられる。また、与えられた  $\langle P_2 \rangle$  のもとで分子配向の情報エントロピーを最大とする最尤の  $\langle P_4 \rangle$  の値は  $\langle P_2 \rangle$  の近似式で書かれ、正の  $\langle P_2 \rangle$  に対しては、

$$\langle P_4 \rangle_{\text{mp}} = -0.083 \langle P_2 \rangle + 1.366 \langle P_2 \rangle^2 - 1.899 \langle P_2 \rangle^3 + 1.616 \langle P_2 \rangle^4$$

負の  $\langle P_2 \rangle$  に対しては、

$$\langle P_4 \rangle_{\text{mp}} = 0.052 \langle P_2 \rangle + 1.574 \langle P_2 \rangle^2 + 3.968 \langle P_2 \rangle^3 + 8.058 \langle P_2 \rangle^4$$

で与えられる。

#### 4. 研究成果

図3には、表1に示した様々なポリエチレン試料に関して、一軸延伸過程における配向パラメータ  $\langle P_2 \rangle$  および  $\langle P_4 \rangle$  のひずみ依存性を応力ひずみ曲線とともに示す。図3(a)-(d)に示すように、高密度ポリエチレン(HDPE)の配向挙動は類似している。すなわち、応力がひずみの増大に比例して増加する弾性領域においては、配向パラメータはいずれもほぼゼロであり、結晶中分子鎖の配向状態がランダムであることを示している。応力の極大に対応する第1降伏点を過ぎると、 $\langle P_2 \rangle$  は増加しており、分子鎖の延伸方向への配向が開始することを表している。一方、 $\langle P_4 \rangle$  はひずみの増大とともに減少し、降伏領域において極小を示す。また、この領域において、 $\langle P_4 \rangle$  は  $\langle P_2 \rangle$  の値から見積もられる最尤の値であ

る  $\langle P_4 \rangle_{\text{mp}}$  よりも小さな値をとるが、これは、延伸方向よりも 30-70° 傾いた方向へのブロードな配向を取ることを表している。この傾いた配向は、球晶が破碎して生成するラメラクラスタユニットの存在によって説明できる。すなわち、結晶中分子鎖はこのユニット内に存在し、ユニットの回転運動により延伸方向への分子配向が実現されるが、これらのユニットは降伏領域においては緻密に充填されており、ユニット間の体積排除効果により回転運動が阻害されるために延伸方向へ配向しづらいためと解釈できる。ひずみ硬化領域においては、 $\langle P_2 \rangle$  および  $\langle P_4 \rangle$  の変化は緩やかとなり、延伸軸方向への配向がほぼ完了していることを表している。また、 $\langle P_4 \rangle$  の値は最尤の値とほぼ一致しており、単純に延伸方向へ配向した状態であると考えられる。

配向への分子量の効果は、図1(a)と(b)に見られる。すなわち、結晶度がほぼ同じで分子量の大きい HDPE19\_66 の方が、分子量の小さい HDPE10\_66 よりも配向が低い。この配向の分子量依存性はラメラクラスタユニットの大きさが分子量の 1/2 乗に比例するためと考えられる。すなわち、低分子量の試料の方がユニットサイズが小さいために、延伸方向への配向がよりスムーズに実現される。図1(c)と(d)に示すように、分子量分布の増大によって配向を高めることも可能である。小角 X 線散乱測定により、これら 2 つの試料のラメラ厚はほぼ等しいことから、配向に対する分子量分布の効果は、非晶相の違いに起因すると考えられる。すなわち、分子量分布が広い試料においては、応力伝達に寄与する非晶ネットワークが発達しており、分子配向が促進されると考えられる。

図3(f)に示すように、低密度ポリエチレン(LDPE)の応力ひずみ曲線は、HDPE とは大きく異なっているが、配向挙動は類似しており、第1降伏以降に配向が速やかに進展し、ひずみ硬化領域においては高配向状態に達している。HDPE においては、降伏領域に  $\langle P_4 \rangle$  の極小が見られるが、LDPE および MDPE においては極小は見られず、 $\langle P_4 \rangle$  はひずみとともに単調に増大する。このことは、HDPE で見られたような傾いた配向状態を取らないことを表す。この配向挙動は、結晶間の分子鎖の運動が促進される軟化点 (~60 °C) よりも降温状態の HDPE でも観察されている。また、小角 X 線散乱実験より、LDPE および MDPE の結晶厚が HDPE よりも小さいことから、ラメラクラスタユニットがより脆弱であるために、延伸軸方向への分子配向がスムーズに実現されると考えられる。

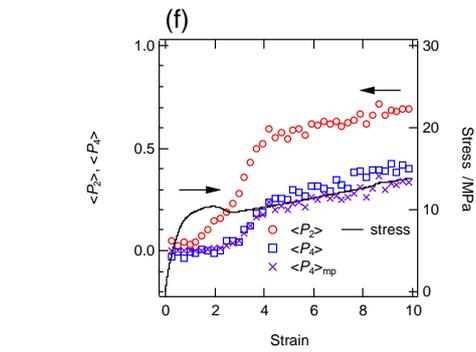
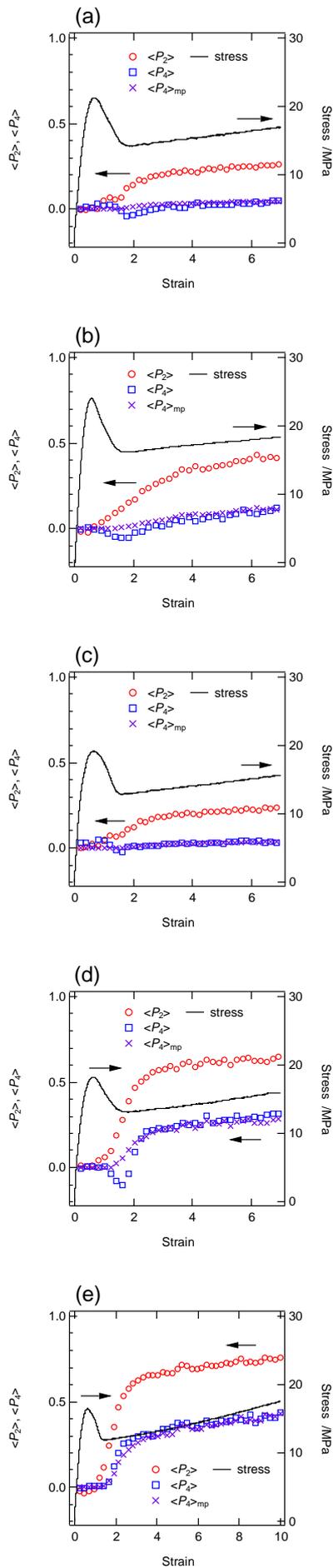
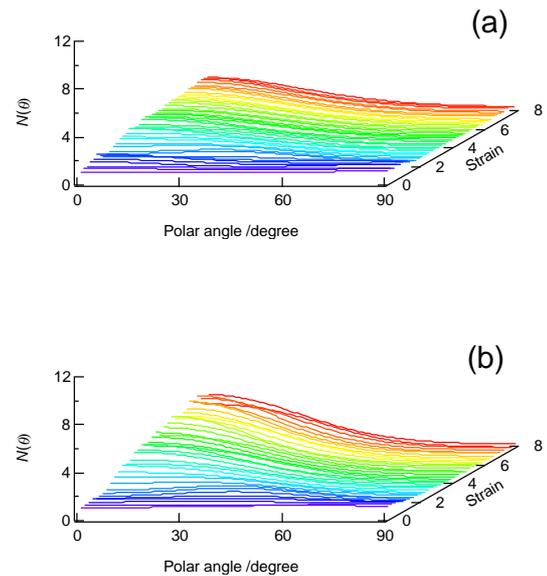


図 3 応力ひずみ曲線と配向パラメータ  $\langle P_2 \rangle$  および  $\langle P_4 \rangle$  のひずみ依存性。(a) HDPE19\_66, (b) HDPE10\_66, (c) HDPE19\_60, (d) HDPE17\_60, (e) MDPE, (f) LDPE.

図 4 に示すように、PE の分子配向挙動は、配向分布関数  $N(\theta)$  を用いて直観的に理解することができる。未延伸状態および弾性領域においては、配向分布関数は配向角  $\theta$  に依存せず一定の値をとる。HDPE の降伏領域に相当するひずみ 1.5 付近においては、配向分布関数は、 $\theta=30\text{-}70^\circ$  付近にブロードなピークを示す。ひずみ硬化領域においては、配向分布関数は、延伸軸方向である  $\theta=0^\circ$  に大きなピークをもち、このピークの高さはひずみとともに増大する。MDPE および LDPE においては、傾いた配向状態を取ることなく、延伸により高配向状態になっていることが分かる。



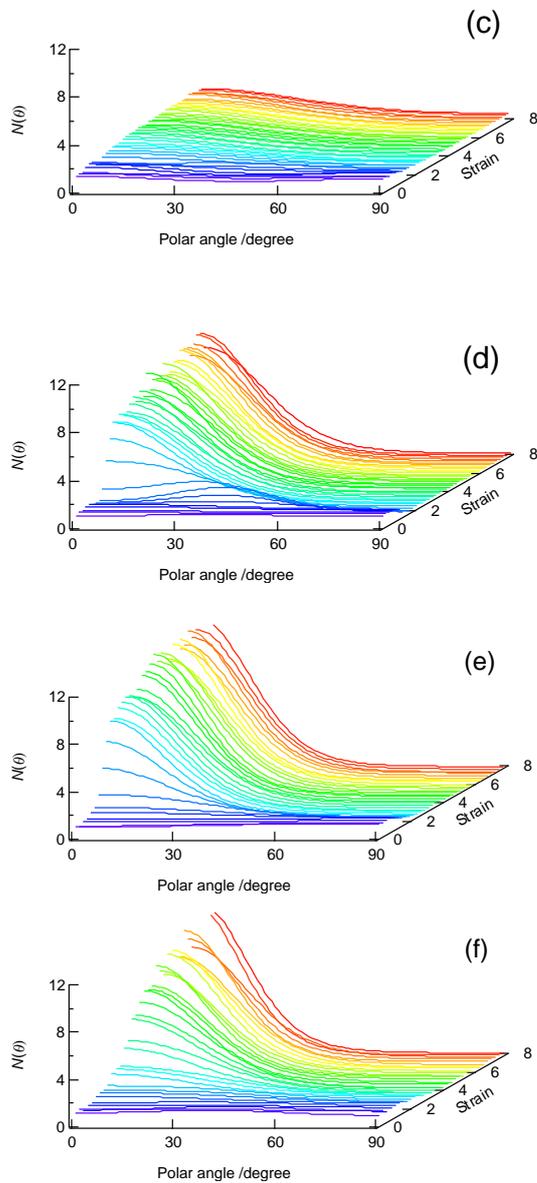


図4 各ひずみにおける配向分布関数  $N(\theta)$  (a) HDPE19\_66, (b) HDPE10\_66, (c) HDPE19\_60, (d) HDPE17\_60, (e) MDPE and (f) LDPE.

図5 に表1 に示した様々なPEの延伸過程における配向パラメータ  $\langle P_2 \rangle$  および  $\langle P_4 \rangle$  の相関を示す。 $\langle P_4 \rangle$  が極小を示す降伏領域を除いて、 $\langle P_4 \rangle$  の値は、実線で示す最尤の値  $\langle P_4 \rangle_{mp}$  と比較的よく一致することが分かった。このことは、ラメラクラスターユニットの存在により配向が阻害される降伏領域を除くと、PEにおける配向は比較的単純であり、 $\langle P_2 \rangle$  の値から見積もられる最尤の配向分布で表されることを示している。

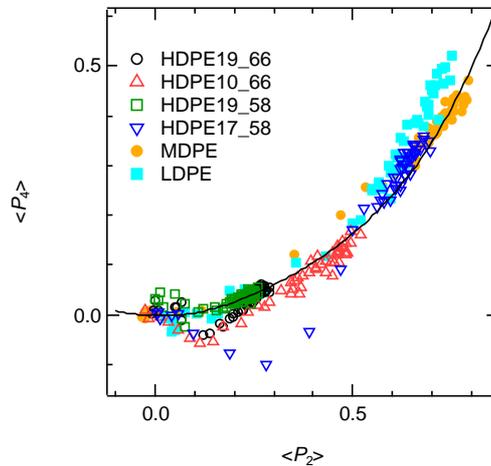


図5 様々なPE試料における配向パラメータ  $\langle P_2 \rangle$  と  $\langle P_4 \rangle$  の相関。実線は  $\langle P_2 \rangle$  の値から見積もられる最尤の値  $\langle P_4 \rangle_{mp}$  である。

### 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6件)

[1] "Rheo-Raman Study of Isotactic Polypropylene under Tensile Deformation" Takumitsu Kida, Yusuke Hiejima and Koh-hei Nitta, *Macromol. Symp.* (accepted). 査読あり

[2] "Molecular orientation behavior of isotactic polypropylene under uniaxial stretching by rheo-Raman spectroscopy" Takumitsu Kida, Yusuke Hiejima, Koh-hei Nitta, *Express. Polym. Lett.*, 10, 701-709 (2016.8). 査読あり

[3] "Raman spectroscopic study of high-density polyethylene during tensile deformation"

Takumitsu Kida, Yusuke Hiejima, Koh-hei Nitta, *Int. J. Exp. Spectrosc. Tech.*, 1, 1-6 (2016.1). 査読あり

[4] "Rheo-optical Raman study of microscopic deformation in high-density polyethylene under hot drawing"

Takumitsu Kida, Yusuke Hiejima, Koh-hei Nitta, *Polym. Test.*, 44, 30-36 (2015. 4). 査読あり

[5] "Deformation mechanism of high-density polyethylene probed by in situ Raman spectroscopy", Takumitsu Kida, Tatsuya Oku, Yusuke Hiejima, Koh-hei Nitta, *Polymer*, 58, 88-95 (2015. 2). 査読あり

[6] "ラマン分光から見た高密度ポリエチレンの構造変化", 比江嶋祐介, 木田拓充, 新田晃平, 次世代ポリオレフィン総合研究, 8, 77-80 (2014. 11). 査読あり

[学会発表](計6件)

[1] "Orientation distribution functions of polyethylene and polypropylene during

tensile stretching determined by rheo-Raman spectroscopy", Yusuke Hiejima, Takumitsu Kida and Koh-hei Nitta, International Conference on Polyolefin Characterization, Shanghai (China), Nov.6-9 (2016). (Oral)

[2] "Rheo-Raman study of uniaxial deformation of polyethylene solids", Yusuke Hiejima, Takumitsu Kida and Koh-hei Nitta, International Congress on Rheology 2016, Kyoto Terrsa (Kyoto, Japan), Aug.8-13 (2016). (Oral)

[3] "Rheo-Raman study of deformation in polyethylene and isotactic polypropylene" Yusuke Hiejima, Takumitsu Kida, and Koh-hei Nitta, World Polyolefin Congress (WPOC2015), November 23-27, 2015, Tokyo Metropolitan University (Tokyo, Japan). (Invited talk).

[4] 分光学的手法を用いた高分子物性評価, 比江嶋祐介, 第13回高分子物性研究会, 能美市ふるさと交流研修センター(石川県能美市) (2015.8). (招待講演)

[5] 蛍光プローブを利用した一軸延伸下における結晶性高分子の構造変化の研究, 地引徹, 比江嶋祐介, 新田晃平, 溶液化学シンポジウム P28 (2014/10/9-11) 佐賀大(佐賀県佐賀市)

[6] "ラマン分光から見た高密度ポリエチレンの構造変化", 比江嶋祐介, 木田拓充, 新田晃平, ポリオレフィン研究会 (2014/8/7-8) 首都大学東京 秋葉原サテライトキャンパス(東京都千代田区)

〔図書〕(計 1 件)

[1] "*Rheo-Raman spectroscopic study of uniaxial plastic deformation behavior in high-density polyethylene solids*", Yusuke Hiejima, Takumitsu Kida, and Koh-hei Nitta, *Advances in Materials Science Research*, Vol. 20, Chapter 2, Nova Science Publishers, ISBN: 978-1-63483-409-4 (2015.9).

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 結晶性高分子の劣化測定方法  
発明者: 新田晃平, 比江嶋祐介, 五十嵐敏郎, 木田拓充, 竹田健人  
権利者: 金沢大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2016-248326  
出願年月日: 2016年12月21日  
国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://polymphy.w3.kanazawa-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1)研究代表者

比江嶋 祐介 (HIEJIMA, Yusuke)  
金沢大学・理工研究域自然システム学系・助教

研究者番号: 10415789