

平成21年 5月31日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007 ～ 2008

課題番号：19750181

研究課題名（和文） ポリオレフィンブレンドの相分離と結晶化の制御

研究課題名（英文） Crystallization under Phase Separation of Polyolefin Blends

研究代表者

松葉 豪 (MATSUBA Go)

京都大学化学研究所 助教

研究者番号：10378834

研究成果の概要：

ポリオレフィンブレンドの中でも重水素化物と軽水素化物を用いて、構造形成過程をその場小角中性子散乱法やその場小角X線散乱法、DSC測定により明らかにすることを試みた。特に、外場中での構造形成機構に着目し、いわゆるシシケバブ構造形成プロセスを明らかにすることに成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	0	2,100,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	390,000	3,790,000

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・ポリオレフィン

## 1. 研究開始当初の背景

高分子は、金属やセラミックスとあわせて三大材料と呼ばれている。高分子は、工業、産業、医療、生活を支えている材料のひとつである。なかでもポリエチレンに代表されるポリオレフィン樹脂は広い分野に使われており、異なる物性を持つ高分子をブレンドさせることにより、さまざまな特性を引き出すことに成功している。最近開発された分岐密度が一定(Homogeneous)の線状低密度ポリエ

チレン(LLDPE)では、化学的・物理的性質が非常に均質で制御しやすいため、既存品のポリエチレンやポリ塩化ビニル、ゴムの代替、また、均質なことから輸液パックなどの医療用途に使われている。さらにオレフィン同士をブレンドすることにより、さらに物性値の向上・改善が見込める。このようなHomogeneousなLLDPEについては、現在欧米諸国や中国で盛んに研究が行われている。一方、日本での状況を見てみると、このようなオレフィンブレンドに関する研究は、

学術的にはほとんど行われていない。さらに、非常に性質の似ている高分子同士のブレンドの相分離およびそれに伴う結晶化過程の解明は観察の難しさなどもあり、世界的に見てほとんど研究が行われていないのが実情である。

## 2. 研究の目的

分岐密度および分岐長、分子量を変化させたポリエチレンブレンドの相分離過程を観察および相分離の起源を明らかにするとともに、さらに結晶化温度にクエンチさせ結晶化させたときにおける相分離過程が結晶化過程に及ぼす影響や、延伸流動場下における構造形成プロセスに与える影響に着目した。また、相分離の結晶化に及ぼす影響を明らかにするため、特定の相関長で相分離した「制限された空間」内での結晶化過程、結晶成長過程に着目して実験を行った。以上の実験を行うに際して、これまでの研究にて使用してきた、さまざまな散乱法および顕微鏡を用いた精密解析手法や流動場における結晶化過程の観察実験で得られた装置を作る上のノウハウを利用して、広い距離スケール、さまざまな状態でのポリエチレンブレンドの構造形成過程を明らかにし、工業化などの応用研究に繋がる研究にしたいと考えている。また、二種の異なった分子量の高分子を混合した際の構造形成機構、その効果に着目した。分岐度や分岐長さ、分子量が異なった成分の構造形成機構を明らかにすることによって、分子量が高い成分の効果に着目した。

## 3. 研究の方法

サンプルの作製は高温のキシレン溶液にそれぞれ融解させて、メタノール中に沈殿させることで得た。特に塵芥の影響が大きいことからフィルタリングを行い、塵芥の影響のないサンプルを得た。まず、顕微鏡観察から、サンプルの結晶成長速度の決定、基本的な熱的性質の測定（融点、結晶化温度、結晶化度）などを行い、サンプルそれぞれの物性を明らかにした。その後、それぞれのブレンドサンプルに対して小角X線散乱測定および顕微鏡測定から結晶化速度、結晶化度を観測した。また、分子量の異なった試料をブレンドした。

特に、中性子散乱測定を念頭に置き、低分子量成分を重水素化物、高分子量成分を軽水素化物にして、混合させた。混合させた試料を延伸させ、その構造形成機構をその場中性子およびX線散乱測定で明らかにすることを試みた。

## 4. 研究成果

2007年度は、数種類のポリエチレンブレンドに対して顕微鏡及び小角X線散乱測定を用いて構造形成過程を観測した。まず、結晶性ポリエチレンと非晶性ポリエチレンを混合させたブレンドサンプルについて述べる。結晶化温度での結晶成長過程を光学顕微鏡で観測した。特に、相分離を引き起こす融点よりも十分高い温度での熱処理による変化に着目して行った。その結果、顕微鏡でも観測可能なマイクロオーダーの球晶の核の数が融点よりも高い温度の熱処理によって減少していることを示した。（図1）

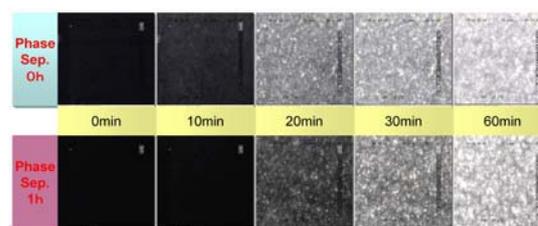


図1 相分離前後の核の数（上 相分離前，下 相分離後）

さらに、高エネルギー加速器研究機構・放射光研究実験施設の小角X線散乱装置（BL10C）を用いて、ナノメートルスケールのラメラ晶の成長過程を時分割で観測した。熱処理によって相分離させると、熱処理しない場合に比べて結晶化度が非常に小さくなり、さらに熱処理時間を長くすれば結晶化度はより小さくなっていることを示した。このことから、相分離によって結晶成長、特にラメラ晶の成長が阻害されていることを示した。（図2）一方、相分離が起きないような系では、同じ温度条件で熱処理させてもほとんど依存性がないことを示した。さらに、分子量を変えたポリエチレンブレンドサンプルについて、流動印加時における構造形成過程を時分割小角X線散乱や光散乱測定を用いて

測定した。本実験では、特に分子量が高い成分が結晶成長過程に対する流動（外場）の影響に着目して測定を行っている。そのような場合、分子量が高い成分は流動印加によって分子鎖が伸び、配向構造が作りやすくなっていることを示した。

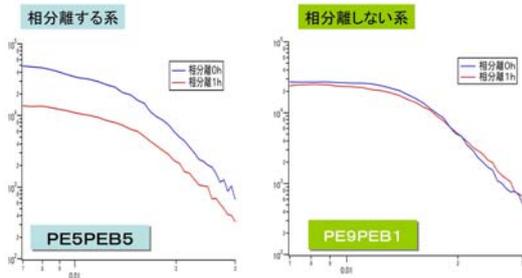


図 2 相分離（熱処理）前後の小角X線散乱プロファイル（左 相分離する系，右 相分離しない系）

2008 年度はポリオレフィンブレンドの中でも重水素化と軽水素化を用いた構造形成気候を明らかにすることを試みた。特に、構造形成過程をその場小角中性子散乱法やその場小角X線散乱法、DSC測定により明らかにした。特に、外場中での構造形成機構に着目し、いわゆるシシケバブ構造形成プロセスを明らかにすることに成功した。ポリオレフィン系の相分離を温度条件で制御しながら、結晶化プロセスを観測することで、延伸方向に引き伸ばされた伸長鎖晶であるシシ構造の形成機構およびシシ構造の周りにエピタキシャル的に成長したケバブ構造の発展を観測した。図3にその場小角中性子散乱測定の結果およびX線散乱測定の結果を示す。

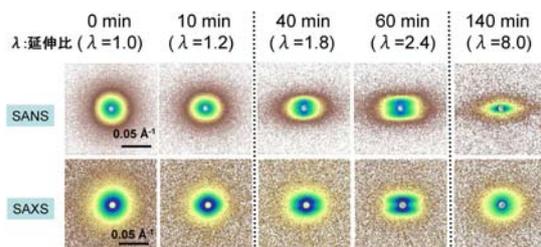


図 3 重水素化・軽水素超高分子量ポリエチレンブレンドの延伸過程における小角中性子，X線散乱 2 次元プロファイル

その結果、延伸するにしたがって構造が変形していく様子を観測することに成功した。

まず、延伸を印加する前の構造について、精密に解析を行い、小角中性子散乱について、密度揺らぎに起因する散乱と、重水素=軽水素による成分揺らぎに分離することに成功し、Orstein-Zernike 型の揺らぎで記述できることを示した。また、延伸過程においては、徐々にラメラが引き伸ばされ、引き伸ばされたラメラ晶が割れるプロセスを観測した。さらに、いったん形成したケバブ構造がさらに延伸すると消失していることを示した。このことは、延伸によってケバブ構造が引き伸ばされ伸長鎖構造すなわちシシ構造に変化していることを示した。さらに、シシ構造の形成機構についても現在解析を行っている。シシ構造は延伸により徐々に数密度の増大を散乱法により示した。また、逆に直径は若干ながら細くなっている、すなわち延伸によって伸長鎖結晶が増大していることを示した。

ブレンドさせることによって、高分子の基礎物性の強化および構造形成の発展につながる結果を得ることができた。

## 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 4 件）

- ① Hayashi Y, Matsuba G, Zhao Y, Nishida K, Kanaya T, Precursor of shish-kebab in isotactic polystyrene under shear flow *Polymer* **50**, 2095-2103 (2009) 査読有
- ② Kanaya T, Matsuba G, Ogino Y, Takahashi N, Nishida K, Quantum Beam Studies on Polymer Crystallization under Flow *Polymer Journal* **39**, 1085-1097 (2007) 査読有
- ③ Matsuba G, Sakamoto S, Ogino Y, Nishida K, Kanaya T, Crystallization of Polyethylene Blends under Shear Flow. Effects of Crystallization Temperature and Ultrahigh Molecular Weight Component *Macromolecules* **40**, 7270-7275 (2007) 査読有
- ④ Shimizu K, Wang H, Matsuba G, Wang Z, Kim H, Peng W, Han CC, Interplay of crystallization and liquid-liquid phase separation in polyolefin blends: A thermal history dependence study *Polymer* **48**, 4226-4234 (2007) 査読有

他 16 報

〔学会発表〕(計 5 件)

- ① 松葉豪、西田幸次、金谷利治、X線散乱と中性子散乱の相補的利用による延伸ポリエチレンの精密構造解析, PFシンポジウム, 2009/3/25
- ② Go Matsuba, Koji Nishida, Toshiji Kanaya, Melting Process of Shish-kebab structure observed with neutron and x-ray scattering measurements, The 3rd TAIWAN-JAPAN WORKSHOP on neutron science, 2008/12/3
- ③ 伊藤千恵、松葉豪、西田幸次、金谷利治、ポリエチレンの引張延伸時における構造形成機構の中性子散乱観察, 第 17 回繊維連合研究発表会, 2008/8/30
- ④ Go Matsuba, Synchrotron X-ray scattering studies on crystallization with ultra-high molecular weight component under shear flow, The Polymer Processing Society 24th Annual Meeting, 2008/6/18
- ⑤ 松葉豪、西田幸次、金谷利治、せん断流動場における結晶化過程の前駆的配向揺らぎの観察, 第 55 回高分子学会討論会, 2007/9/20

〔図書〕(計 1 件)

Kanaya T, Matsuba G, Nishida K, Formation of shish-kebab structures in ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE)/ low molecular weight polyethylene (LMWPE) composites under shear flow., 552-576, Polyolefin Composites, Nwabunma D and Kyu T Ed., Wiley-Interscience, 2007.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松葉 豪 (MATSUBA GO)  
京都大学化学研究所・助教  
研究者番号：10378834

(2) 研究分担者

なし ( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

なし ( )

研究者番号：