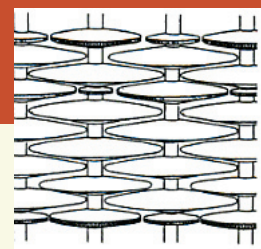


流動場における結晶性高分子の構造形成に関する研究

Study on the structural evolution of semi-crystalline polymers under flow fields

利用者 柳澤 正弘¹⁾、桜井 孝至¹⁾、橋本 竹治²⁾、小泉 智²⁾
Masahiro YANAGISAWA, Takashi SAKURAI, Takeji Hashimoto, Satoshi KOIZUMI所属 ¹⁾住友化学(株)石油化学品研究所、²⁾日本原子力研究開発機構

キーワード 溶融伸長、中性子小角散乱、ポリプロピレン、超高分子量、シシケバブ

図1 シシケバブ構造 (Kellerモデル)

1. 目的

流動誘起結晶化により形成される結晶性高分子の結晶構造にシシケバブ構造がある(図1)[1]。このシシケバブ構造は、超高分子量のポリマーを含有した系において観測されることが知られているが、その形成機構についてはよく理解されていない。超高分子量と低分子量からなるハイモダル系結晶性ポリマーでは、流動場においてシシケバブ構造形成の前駆体として、粘弾性相分離現象により異方性ドメイン構造が形成されることが報告[2]されており、本課題では、中性子小角散乱法を用いて溶融延伸したハイモダル系ポリプロピレン(PP)の形態を評価することを試みた。

2. 方法

試料には、重量平均分子量(M_w)120万(多分散度2.5)と M_w 8万(多分散度3.0)の重水素化PPを3:7の重量比で溶液ブレンドした M_w 40万のPPブレンド物(多分散度8.2)に対して、 M_w 120万(多分散度2.5)ならびに M_w 8万(多分散度3.0)の水素化PPを5wt%添加した2種類(高分子量ラベルPP、低分子量ラベルPP)を用いた。溶融延伸は、プレス成形した厚み1mmのPPを180℃で融解し160℃に降温した状態で10sec⁻¹の速度で行い、延伸後に急冷したフィルムを評価試料とした。

中性子小角散乱(SANS)はJAEAのSANS-J-IIにて行った。カメラ距離2.5, 10mにおいて3600secの露光時間で2次元SANS像を測定した。

3. 実験結果

図2に高分子量ラベルPPおよび低分子量ラベルPPで測定したSANSおよびX線小角散乱(SAXS)像の延伸方向ならびに延伸と直交する方向におけるプロファイルを示す。高分子量ラベルPPのSANS像では延伸と垂直方向にストリーク散乱が観測され、またその散乱強度は延伸と平行方向における散乱強度と比較して特に小角領域で大きいことがわかる。一方、低分子量ラベルPPでは、SANSの散乱強度に有意な異方性は見られなかった。なおSAXSでは、いずれの試料でも積層ラメラ構造に由来すると考えられるスポット状散乱が延伸方向に観測されるものの、ストリーク散乱は観測されなかった。

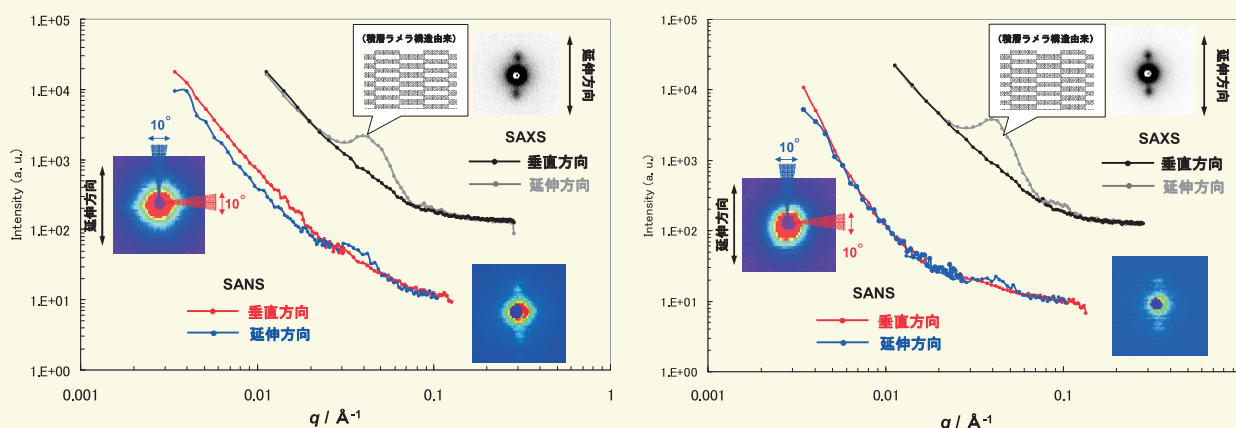


図2 SANSおよびSAXSプロファイル(左:高分子量ラベルPP、右:低分子量ラベルPP)

4. まとめ

今回の延伸条件において、超高分子量のポリマーはシシケバブ構造におけるシシ構造を形成している一方、低分子量のポリマーは試料中に等方的に分散している可能性が示唆された。すなわち、分子量成分ごとに試料中で異なる固体構造を形成する傾向が明らかになった。今後は、流動場において粘弾性相分離現象により形成される異方性ドメイン構造などのシシケバブ構造形成の前駆体の存在を実験的に検証するために、より高温・高速で延伸し瞬時に構造を固定化するなどの手法を試みる予定である。

5. 引用(参照)文献等

- [1] Z. Bashir, M. J. Hill, A. Keller, *J. Matter. Sci. Lett.* 1986, 5, 877-
[2] T. Hashimoto, H. Murase, Y. Ohta, *Macromol. Symp.* 2009, 279, 88-