

高分子材料の破壊・破損の瞬間における分子鎖のダイナミックス

著者	新田 晃平
著者別表示	Nitta Koh-Hei
雑誌名	平成17(2005)年度 科学研究費補助金 基盤研究(C) 研究成果報告書
巻	2004-2005
ページ	93p.
発行年	2006-03
URL	http://doi.org/10.24517/00052631



高分子材料の破壊・破損の瞬間における分子鎖のダイナミクス

16550172

平成 16 年度～平成 17 年度年度科学研究費補助金
(基盤研究 (C)) 研究成果報告書

平成 18 年 3 月

研究代表者 新田晃平

金沢大学 大学院自然科学研究科 教授

新田晃平

金沢大学附属図書館



0800-04184-4

高分子材料の破壊・破損の瞬間における分子鎖のダイナミクス

16550172

平成 16 年度～平成 17 年度年度科学研究費補助金
(基盤研究 (C)) 研究成果報告書

平成 18 年 3 月

研究代表者 新田晃平

金沢大学 大学院自然科学研究科 教授

新田晃平

<はしがき>

研究組織

研究代表者： 新田晃平 (金沢大学大学院自然科学研究科 教授)

研究分担者： 高橋憲司 (金沢大学大学院自然科学研究科 助教授)

交付決定額 (配分額)

	直接経費	間接経費	合計
平成 16 年度	1,900,000 円	0 円	1,900,000 円
平成 17 年度	1,800,000 円	0 円	1,800,000 円
総計	3,700,000 円	0 円	3,700,000 円

研究発表

(1) 学会誌等

1. K. Nitta, N. Yamaguchi, Influence of Morphological Factors on Tensile Properties in the Pre-yield Region of Isotactic Polypropylenes, *Polymer J.*, Vol.38, No.2, pp.122-131 (2006).
2. K. Nitta, M. Takayanagi, Application of Catastrophe Theory to the Neck-Initiation of Semicrystalline Polymers Induced by the Intercluster Links, *Polymer J.*, accepted.

(2) 口頭発表

1. 水島まさみ、河村幸伸、新田晃平、イソタクチックポリプロピレンにおけるネッキング機構に及ぼす結晶度の影響、第 53 回高分子学会年次大会
2. 水島まさみ、河村幸伸、高橋憲司、新田晃平、ひずみ場における結晶性高分子の分子振動スペクトルの変化、プラスチック成型加工学会、第 12 回秋季大会
3. 水島まさみ、河村幸伸、高橋憲司、新田晃平、近赤外分光による結晶性高分子の一軸延伸過程の解析、第 54 回高分子学会年次大会

4. M. Mizushima, T. Kawamura, K. Takahashi, K. Nitta, A Rheo-Optical Study on Neck Behavior in Isotactic Polypropylene, International Polymer Conference 2004
5. 水島まさみ、河村幸伸、高橋憲司、新田晃平、近赤外分光測定による一軸延伸過程における結晶性高分子固体の変形機構の解析、第54回高分子学会討論会
6. 水島まさみ、河村幸伸、高橋憲司、新田晃平、近赤外分光測定による一軸延伸過程における結晶性高分子の破損機構の解析、第21回近赤外フォーラム

目 次

はしがき	1
研究成果概要	
試料の調製	4
試料のキャラクタリゼーション	5
実験	19
結果および考察	43
研究発表	
Influence of Morphological Factors on Tensile Properties in the Pre-yield Region of Isotactic Polypropylenes	89
Application of Catastrophe Theory to the Neck-Initiation of Semicrystalline Polymers Induced by the Intercluster Links	99
イソタクチックポリプロピレンにおけるネッキング機構に及ぼす結晶度の影響	142
ひずみ場における結晶性高分子の分子振動スペクトルの変化	143
近赤外分光による結晶性高分子の一軸延伸過程の解析	145
A Rheo-Optical Study on Neck Behavior in Isotactic Polypropylene	146
近赤外分光測定による一軸延伸過程における結晶性高分子固体の変形機構の解析	147
近赤外分光測定による一軸延伸過程における結晶性高分子の破損機構の解析	149

はじめに

一般に、高分子材料は、強くてもしなやかな特性を持ち、軽量で成形性が良く、さらに環境への負荷が極めて少ないことから、幅広い分野で利用され、日常生活に深く浸透している。しかしながら、構造用材料としての使用には強度が十分ではなく、高強度化が大きな問題であった。高分子材料の応力-ひずみ挙動は、弾性的な延伸領域を経て極大（降伏発生地点）を示し、これを越えるとくびれ現象が突然発現し、材料が破損状態（材料として利用できない状態）になる。その後このくびれの進展（ネッキング過程）が試料全体に行き渡った後、ひずみ硬化が起こり破断に至る。場合によっては、破損後直ちに破断する。本研究の目的は、この破損ならびに破壊機構の解明である。本研究の目的は、高分子系材料における破壊・破損の瞬間に起こる分子鎖の動きを捕らえる分光の実験手法を確立し、汎用性高分子材料及び近年注目を集めている高分子系ナノコンポジットの強度発現機構を分子論的に明らかにし、高強度材料開発の指針を与えることにある。

本研究の特徴は、主に化学反応を追跡する手法として用いられてきた近赤外時間分解分光測定と、高分子の力学特性測定とを同期させて行い、破壊や破損の瞬間におこる現象の分子ダイナミクスを多角的に評価することにある。これまで、電子スピン共鳴測定によって、破断時に起こると思われる分子切断により生成したラジカルを、破断後の試料を用いて測定した例は数例ある。しかし、破損および破壊に至る過程における分子鎖のダイナミクスと巨視的な力学特性をシンクロナイズして、その場測定した例は世界にも類を見ない。破壊ならびに破損機構の分子ダイナミクスが評価できれば、破損（くびれ）や破断の瞬間に起こる分子の動きを捕らえることができ、その破壊・破損機構の分子論的な理解が得られれば、材料強度の改善や改質への直接的な指針を与え得るものと期待できる。

本研究では、代表的なポリオレフィンであるイソタクチックポリプロピレン (iPP) と種々のポリエチレン (PE) を用いた。一軸延伸過程における最も基本的な破損機構である降伏挙動とネッキング挙動に対して分子論および構造論的解析を行った。まず、iPP および PE の近赤外領域における詳細な帰属を検討した。次に、延伸過程における近赤外分光測定装置を組み、延伸過程における分子振動状態および配向状態を評価する解析手法を確立した。そして、延伸過程における分子振動状態およ

び分子配向状態の変化から、延伸過程中における iPP および PE の変形機構を考察した。また、各種散乱測定法を用いて、破損時の高次構造の変化を観察した。その結果、以下のことが分かった。

- 延伸過程中的吸光度の変化から、高密度ポリエチレン (HDPE) および低密度ポリエチレン (LDPE) の破損後の分子振動状態は、溶融状態における分子振動状態と一致し、降伏点以降の分子鎖の振動状態は非晶鎖と等しいことが分かった。直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) および iPP では、破損後も分子の振動状態は非晶鎖とは一致せず、結晶中と等しい振動状態を示したことから、LLDPE および iPP では球晶の破壊後も分子鎖は結晶格子中と同等の束縛状態にあることが分かった。このことは、応力ひずみ曲線の形状が酷似していても、LDPE と LLDPE ではその破損機構が本質的に異なることを意味している。このことから、結晶相における分子鎖の充填状態の違いによって、HDPE, LDPE では降伏において球晶のラメラクラスターユニットへの破碎が起こり、LLDPE ではラメラクラスターユニットへの破碎に優先して結晶からの鎖の引き抜きや解きほぐれが起こっていることが示唆された。
- 分子配向挙動より、PE では第一降伏点までの弾性領域において、球晶のアフィニックな変形が起こっていることがわかった。また、第一降伏からひずみ硬化までの間で分子鎖が急激に配向することが分かった。この現象は球晶の破碎によって発生したラメラクラスターユニットおよびラメラクラスターの延伸軸方向への回転配向によって説明することができる。また、結晶性の低い LLDPE および LDPE では、変形の初期段階から非晶鎖の延伸軸方向への配向が支配的に起こっていることが分かった。
- 各種散乱測定の結果より、延伸過程において結晶度 50% 高い iPP および HDPE、また、LDPE では、降伏点以降にラメラクラスターユニットが形成されることが確認された。一方、結晶度 50% 以下のよりも多い iPP では、結晶のユニット単位への破碎は起こらず、延伸過程においては結晶ラメラからの鎖の引き抜きや解きほぐれが支配的であることが分かった。また、LLDPE では降伏によるラメラクラスターユニットへの破碎は起こらず、低結晶度の iPP と同じような破損プロセスを示すことが分かった。

以上のことから、結晶性ポリオレフィンにおいて、立体規則性や結晶度の違いなどによって、分

子振動状態および破損機構が大きく異なることが分かった。高結晶なものはラメラが連結したクラスターの破壊と回転が破損時に瞬時に起こるのに対して、低結晶なものは結晶ラメラの塑性的な流動変形による鎖の解きほぐれが支配的となることが分かった。

また、これらの実験事実からネック現象が1つの一次相転移現象であることが強く示唆され、このことに基づき、ネック破損の発現機構を理論的に考察したところ、 クラスタ間を結ぶ連結ユニットであるインタークラスターリンクのカタストロフィ配向によってネックのシーズが発現し、これがネック発現に繋がることを理論的に証明した。

このように、近赤外分光法による結晶性高分子固体のデータを用いることにより、これまではっきりしなかった変形破壊機構をより具体化することができた。今後は破断や破壊機構への応用が期待される。

最後に、このような系統的な基礎研究は文部科学省科学研究補助金の交付によって初めて可能になったものであり、謹んで感謝申し上げます。

試料の調製

本研究では、日本ポリケム株式会社より提供されたイソタクチックポリプロピレン (iPP) および、東ソー株式会社より提供された、高密度ポリエチレン (HDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE) を使用した。各試料の重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n 、分子量分布 M_w/M_n を Table 2-1 に示す。また PE についてはあわせて短鎖分岐割合を示しておく。

Table 2-1 Molecular characteristics of the samples.

sample	$M_w \times 10^4$	$M_n \times 10^4$	M_w/M_n	SCB / mol%
iPP	38	7.7	4.9	-
HDPE	10	1.7	5.9	0
LLDPE	11	2.6	4.2	3.6
LDPE	20	2.2	9.1	1.4

SCB : Short chain branch content

試料をテクノサプライズ社製の卓上ホットプレス機を用いて 503K で 5 分間余熱した後、圧力 10-50MPa で 5 分間加圧し、その後、さまざまな温度に保持されたウォーターバス中で固化させることにより、各測定法に応じて結晶度を変化させた測定用シートを調製した。同様に、プレスの際に用いる型枠の厚みやプレスの圧力を変化させることで、測定法に合わせてシートの厚みを約 100-500 μm まで変化させた。各シートの体積結晶度 χ_v は、密度を用いて Eq.2-1 より計算した。密度は Mettler 社製 AG 天秤 AG104 を用いて、エタノール溶媒を用いたアルキメデス法によって測定した。ここで、 ρ_c は結晶相の密度、 ρ_a は非晶相の密度であり、iPP の場合は $\rho_c=936 \text{ kg/m}^3$ 、 $\rho_a=854 \text{ kg/m}^3$ 、PE の場合は $\rho_c=1000 \text{ kg/m}^3$ 、 $\rho_a=855 \text{ kg/m}^3$ とした¹⁾。

$$\chi_v = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (2-1)$$

試料のキャラクタリゼーション

動的粘弾性測定

高分子物質の構造状態を直接反映した緩和現象を評価する方法として動的粘弾性測定 (DMA) がある。動的粘弾性は幅広い温度範囲で、温度を変えながら試料に一定の周波数のひずみを与えたときの応力の応答を解析することによって評価される。応力は振動ひずみと同位相で応答する弾性率 (貯蔵弾性率) と、ひずみ速度と同位相 (振動ひずみから $\pi/2$ 進んだ位相) で応答する弾性率 (損失弾性率) の成分に分けられ、その位相差が 0 に近いほど弾性的、 $\pi/2$ に近いほど粘性的となる²⁾。

本実験では、レオロジ社製動的粘弾性試験機 DVE-V4 を用いて、周波数 10 Hz、昇温速度 2 °C/min で測定を行った。測定には厚み約 500 μm のシートを用いた。結晶度は Table 2-2 の通りである。iPP と PE の DMA 測定の結果を Fig2-1 と Fig2-2 に示す。

Table 2-2 Structural characteristics of the sample specimens.

sample	Density / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Crystallinity in volume fraction
iPP	894	49
HDPE	940	59
LLDPE	915	41
LDPE	909	37

Fig-2-1 より、iPP では低温側に非晶領域のミクロブラウン運動に起因する β 緩和、高温側に結晶の緩和とされる α 緩和が観察される。一方、PE では、高温側から順に、 α 、 β 、 γ の3つの緩和を持つが、分岐を持たない HDPE では、 β 緩和は観測されない。PE の β 緩和は分岐数と関係があると報告されている^{3,4)}。また、 γ 緩和については、結晶表面の無秩序な鎖セグメントに起因しているというものや^{5,6)}、結晶に由来しているという考え方⁷⁻¹⁰⁾、非晶領域の微小運動、すなわちガラス転移と関係しているという考え方など¹¹⁻¹⁶⁾、未ださまざまな議論がなされている。図より本研究で用いた PE では、分岐を多く持つ LLDPE、LDPE のほうが HDPE よりも低温側に γ 緩和が発現している。

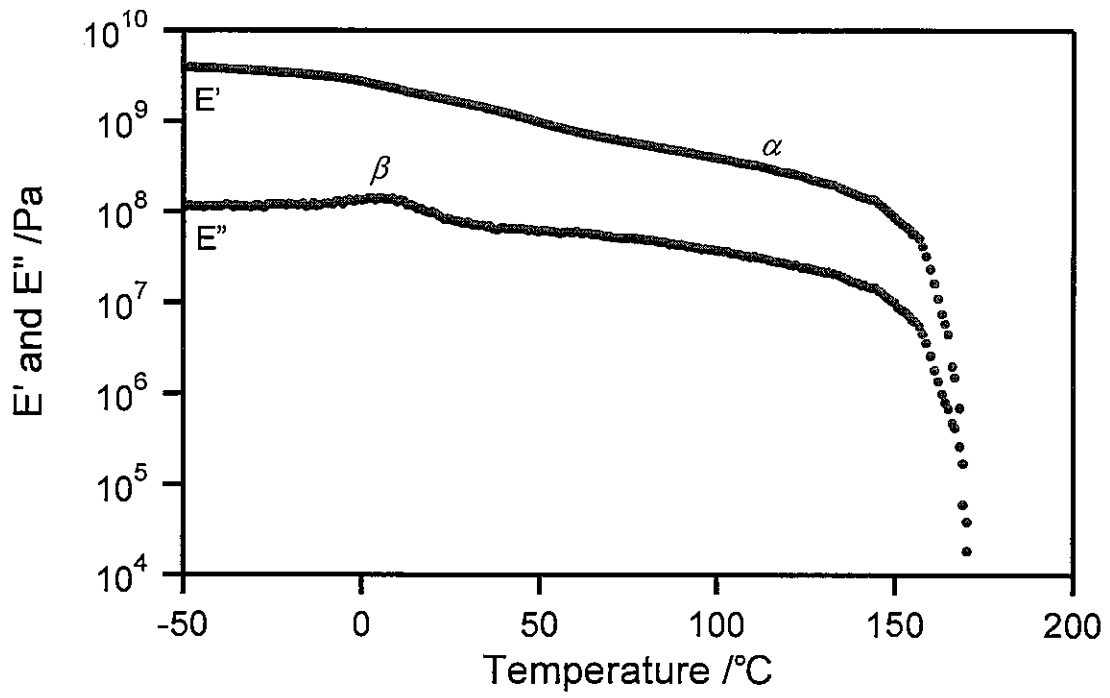


Fig.2-1 Dynamic mechanical spectra of iPP.

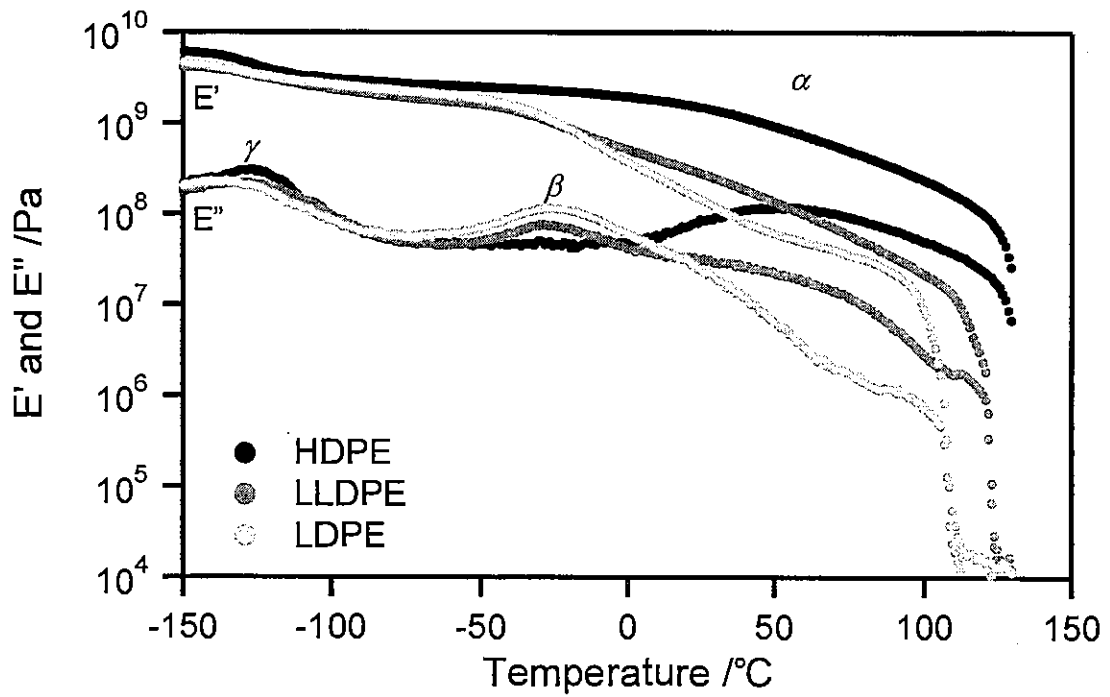


Fig.2-2 Dynamic mechanical spectra of PE samples.

示差走査熱量測定

各試料の融点の融点を調べるために示差走査熱量測定を行った。装置は PerkinElmer 社製 Diamond DSC を用い、窒素雰囲気下において 40-200 °C の範囲を昇温速度 20°C/min で昇温することにより融点を測定した。測定には、熔融後に室温で徐冷を行って作成した、厚み約 500 μm のシートを用いた。DSC 測定により得られた結果を Fig.2-3 に示す。

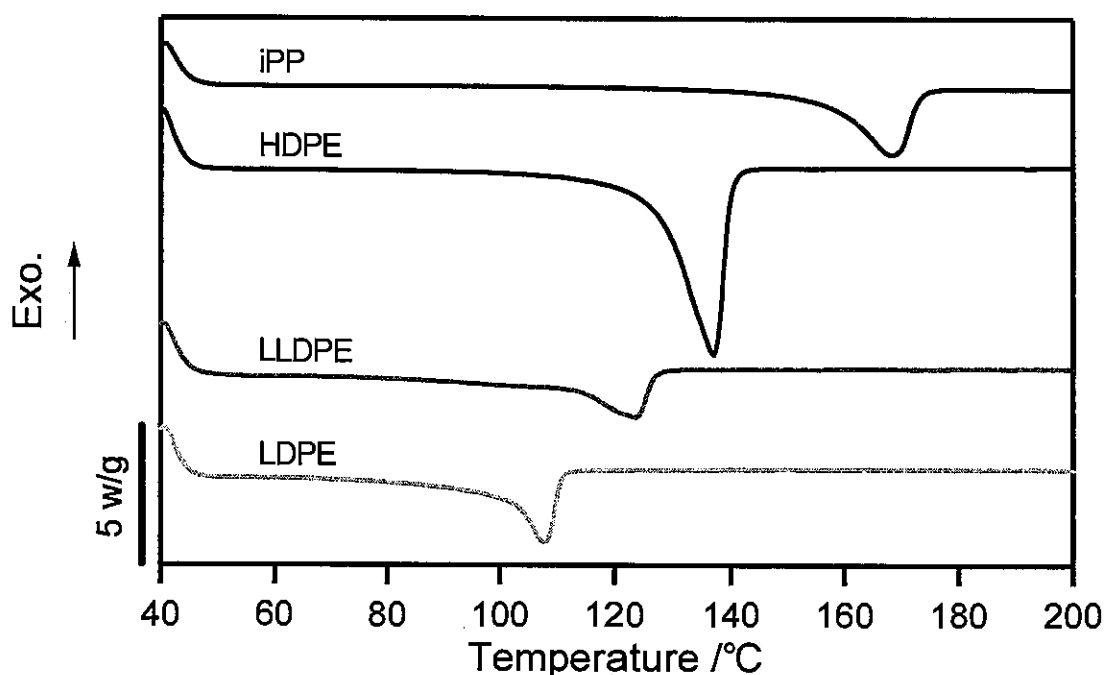


Fig.2-3 DSC curves of the samples.

図より、iPP, HDPE, LLDPE, LDPE の順に融点が低くなっていることがわかった。それぞれの融点は、iPP, HDPE, LLDPE, LDPE の融点は、それぞれ 169, 137, 124, 108°Cである。また、結晶性の高い HDPE では、他の試料に比べて吸熱が一番大きく、次に結晶性の高い iPP の吸熱が高くなっている。LLDPE, LDPE では、吸熱量はあまり変わらなかった。また、LLDPE, LDPE は、ピークの形状が他の 2 つと比べ、ブロードになっており、早い段階で結晶の部分的融解が始まっていることが分かる。

引張試験

試料の基本的な引張特性を調べるため、応力が集中するようにゲージ長2mm、幅4mmのノッチ形状で型抜きした試料を、アベ製作所製の引張試験機に取り付け引張速度1mm/minで延伸させ、その時の応力とひずみを測定した。また、測定は室温20°Cで行い、試料はDMA測定と同様の厚み約500 μ mのシートを用いた。(結晶度はTable 2-1参照。)引張試験の結果をFig.2-5に示す。

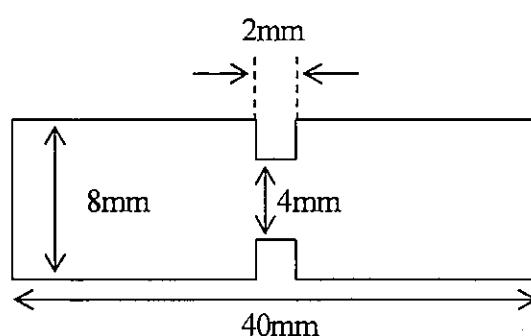


Fig.2-4 The specimen of tensile test.

図より、iPPが一番高い応力を示しており、HDPE、LLDPE、LDPEの順に応力が低くなっていることがわかる。これは、室温近傍でのDMA測定の結果と矛盾しない。また、iPPに比べて、HDPEでは降伏がより緩やかになっており、LLDPE、LDPEでは降伏は非常にブロードで、広範囲にわたっている。PEでは、近年の研究より降伏ピークが二重に見られることが知られている^{17,18)}。この図からも、PE試料については、降伏ピークが2つ見られる。この2重降伏を、低ひずみ側から順に第一降伏、第二降伏点と呼ぶ。iPPでも、高結晶度のもものでは、第二降伏点が観察されることがある¹⁹⁾。図より、第二降伏点は分子鎖の分岐が増加し、結晶度が低くなるにつれ、高ひずみ側に現れ、ネックの開始地点と一致していることが分かった²⁰⁻²²⁾。

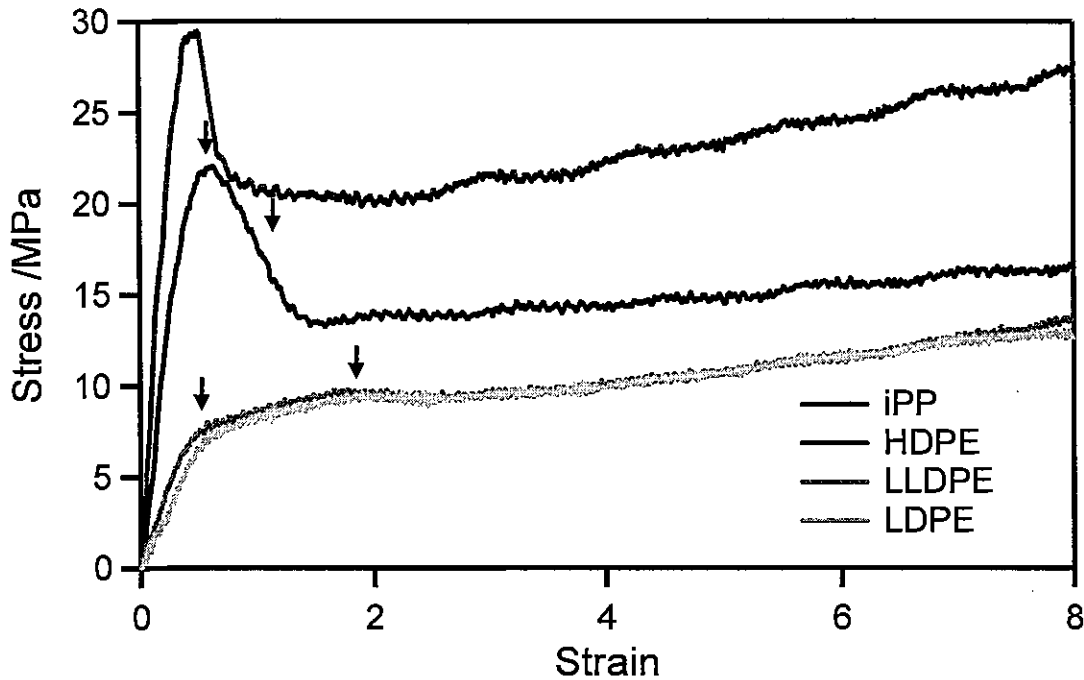


Fig2-5 Stress-strain curves of iPP and PE samples.

Fig2-5 より、各試料のヤング率、降伏応力、降伏ひずみおよび降伏エネルギーを求めた結果を Table 2-3 にまとめておく。なお、PE 試料については、第一降伏点、第二降伏点を順に示してある。今回は、延伸部分がゲージ長 2mm、幅 4mm となるように型抜きをしたものを測定に用いたため、両幅拘束変形が起こり、ひずみ量が十分にかかりにくくなり、降伏ひずみの値がダンベル試験片による応力ひずみ曲線からの値に比べて約 2 倍高くなっている^{19,20)}。

Table 2-3 Mechanical characteristics of the samples.

Sample	Yeild Stress /MPa	Yeild strain	Yeild energy /MJm ⁻³
iPP	29	0.4	17
HDPE	22, 17	0.58, 1.0	23
LLDPE	7.5, 9.7	0.53, 1.7	20
LDPE	7.3, 9.5	0.62, 1.92	19

静的状態における赤外分光測定

試料の基本的な赤外スペクトルについて調べるため、静的状態において近赤外 (NIR) スペクトルおよび中赤外 (IR) スペクトルを測定した。近赤外スペクトルの測定は、紫外可視分光光度計 ((株) 日本分光社製 V-570ST) を用いて分解能 2nm、波長掃引速度 100nm/min で行った。測定範囲は 1000 - 2500nm である。試料は厚み約 500 μm のシートを使用した。中赤外スペクトルの測定はフーリエ変換赤外分光装置 (ORIEL INSTRUMENTU 社製 MIR8000) によって分解能は 2 cm^{-1} で行った。測定範囲は 7000 - 19000 cm^{-1} である。試料は厚み約 30 μm のものを使用した。

Figs.2-6, 2-7 に近赤外領域における、各試料の吸収スペクトルを示す。既往の報告によると²³⁻²⁵⁾、これらのスペクトルについて、1200nm 付近のピーク群は、CH 伸縮振動の第 2 倍音であり、1700nm 付近のピークは CH 伸縮振動の第一倍音であることが分かっている。また、2300-2500nm に強い吸収ピークが複数確認されるが、これらは CH 伸縮振動と、CH 変角振動との結合音とされている²³⁻²⁵⁾。前述したように、近赤外スペクトルでは非調和な分子振動によって吸収が起こる。C-C 結合については、原子の重みがほぼ等しくなり、非調和性が小さいために、ポリオレフィンでは C-C 結合の伸縮振動による吸収は観測することができない^{26,27)}。

次に、中赤外領域における、各試料の吸収スペクトルを Figs.2-8, 2-9 に示す。中赤外領域では、基本音が観察されるために、調和性、非調和に関わらず、赤外活性なものは全て吸収として現れる。そのため、メチル基を持たない PE に比べて、iPP のスペクトルははるかに吸収ピークの数が多いことが分かる。また PE, iPP 共に、3500nm 付近に極めて強いピークが確認されるが、これは近赤外領域で主に観察される CH 伸縮振動の基本音である^{28,29)}。基本音は非常に吸収が強く、また、ポリオレフィンでは CH 結合は無数にあるために、約 30 μm という薄膜であっても、ピーク全体の形を確認することはできなかった。今までに報告されている、iPP および PE の赤外領域における主要バンドの帰属をまとめて Tables 2-5 から 2-8 に示しておく。また、近赤外領域においては、結晶、非晶といった細かな帰属については諸説あり、未だ議論すべきところが多いと思われる。

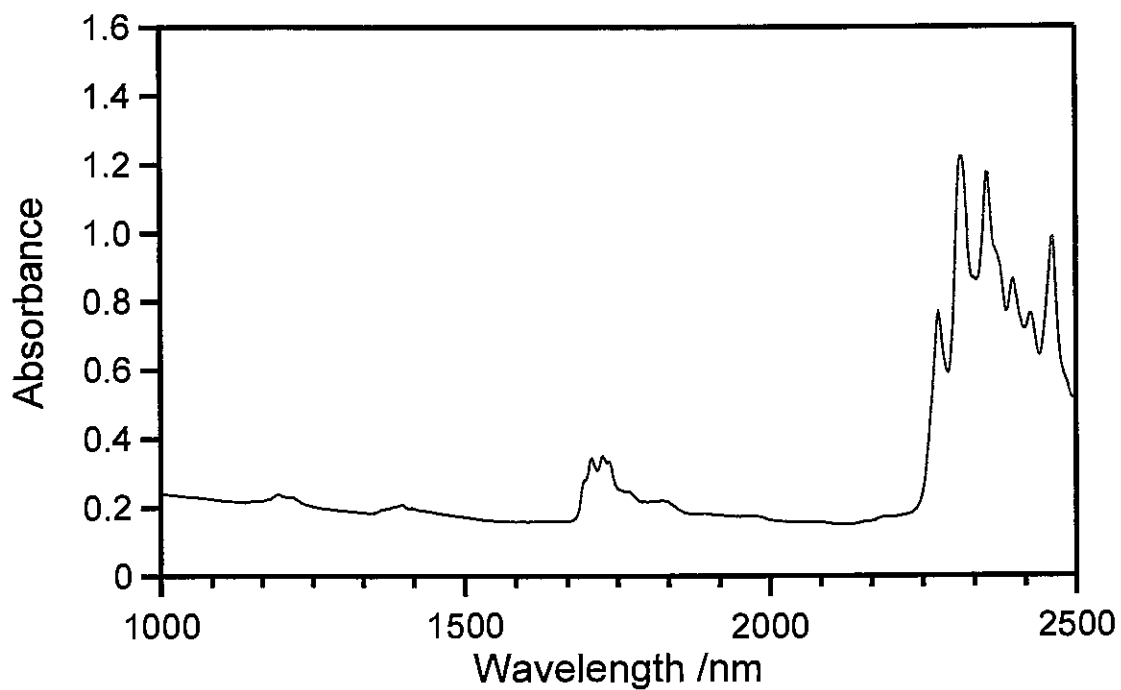


Fig.2-6 NIR spectrum of iPP.

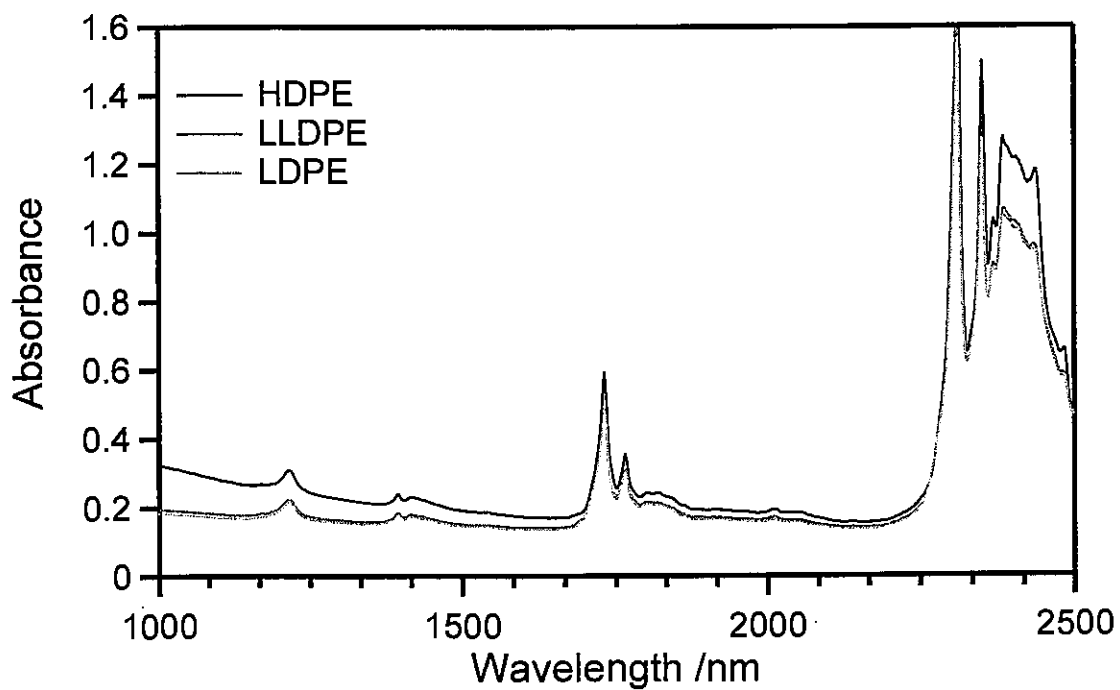


Fig.2-7 NIR spectra of HDPE, LLDPE, and LDPE.

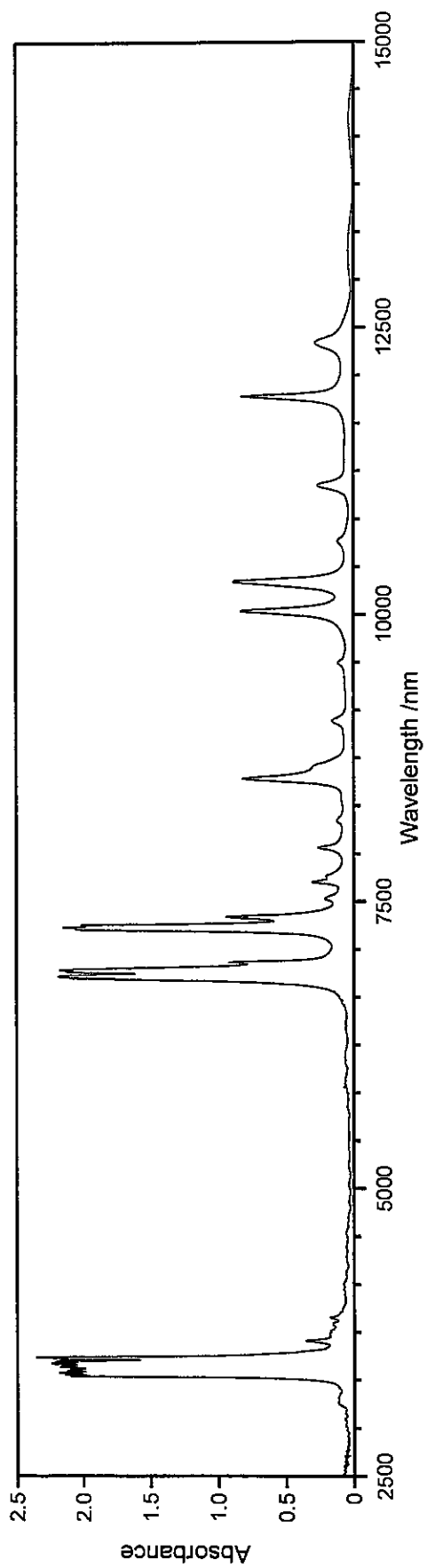


Fig.2-8 IR spectrum of iPP.

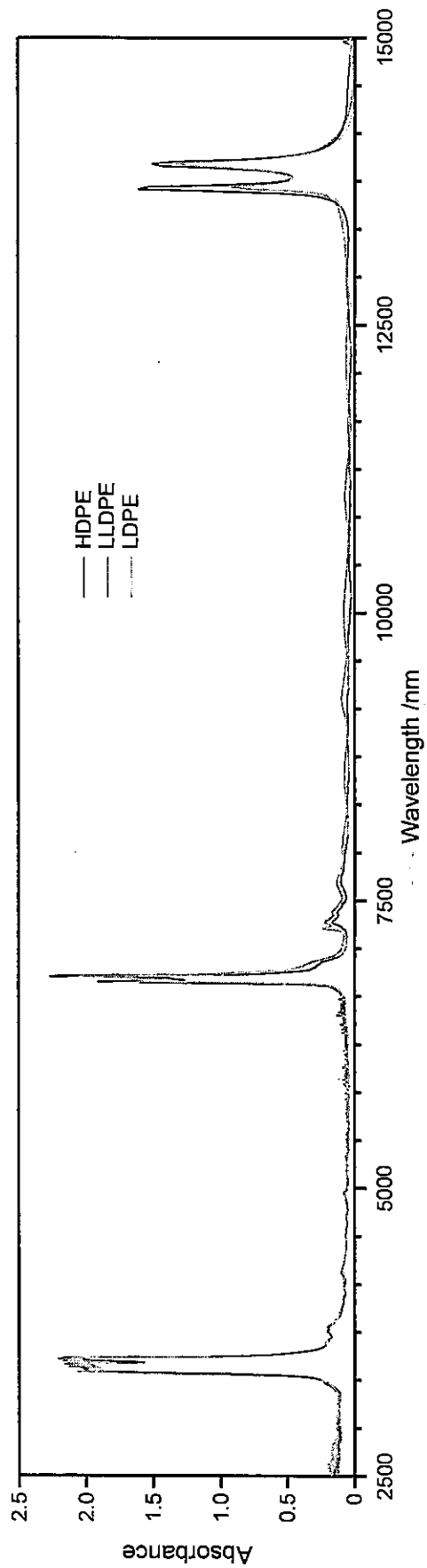


Fig.2-9 IR spectra of HDPE, LLDPE, and LDPE

Table 2-4 Assignments of Near-infrared absorbance peaks of iPP.^{23,24)}

Wavelength / nm	Assignments
1768	C-H stretching first overtone(CH ₂)
1738	C-H stretching first overtone(CH ₃)
1723	C-H stretching first overtone(CH ₂)
1705	C-H stretching first overtone(CH ₃)
1693	C-H stretching first overtone(CH ₃)
1634	combination(CH ₂)
1540	combination(CH ₂)
1490	combination(CH ₃)
1424	2 × C-H str + C-H def (CH ₂)
1390	2 × C-H str + C-H def (CH ₂)
1370	2 × C-H str + C-H def (CH ₃)
1216	C-H stretching second overtone(CH ₂)
1192	C-H stretching second overtone(CH ₂)
1150	C-H stretching second overtone(CH ₂)

Table 2-5 Assignments of Near-infrared absorbance peaks of PE.²⁵⁾

Wavelength / nm	Assignments
1764	C-H stretching first overtone(CH ₂)
1728	C-H stretching first overtone(CH ₂)
1710	(CH ₂)
1698	C-H stretching first overtone(CH ₃)
1634	(CH ₃)
1542	(CH ₂)
1416	2×C-H str + C-H def (CH ₂)
1394	2×C-H str + C-H def (CH ₂)
1374	2×C-H str + C-H def (CH ₃)
1300	(CH ₂)
1214	C-H stretching second overtone(CH ₂)
1186	C-H stretching second overtone(CH ₃)
1166	C-H stretching second overtone(CH ₂)
1146	C-H stretching second overtone(CH ₃)

Table 2-6 Assignments of Infrared absorbance peaks of iPP.^{28,29)}

Wavelength / nm	Assignments	Associated Microstructure
12361 (m)	C-C stretching ^{eq} , C-CH ₃ stretching CH ² rocking	Helical (α crystalline)
11876(s)	CH ₂ rocking, CH bending ^{ax}	Helical (α crystalline, mesophase)
11123 (m)	CH ₃ rocking ^{eq} , CH ₂ rocking, CH bending ^{eq}	Helical (α crystalline)
10627(w)	C-C stretching ^{ax} , CH ₃ rocking	
10277(s)	C-C stretching ^{ax} , C-C stretching ^{eq} CH ₃ rocking ^{ax}	Crystalline, Amorphous?
10020(s)	C-CH ₃ stretching, CH ₃ rocking ^{eq} CH bending, CH ₂ twisting	Helical (α crystalline)
8658(m)	C-CH ₃ stretching, C-H bending	Amorphous
8562 (s)	C-C stretching, CH ₃ rocking	Crystalline
7974 (m)	CH ₂ twisting, C-H bending	
7669 (m)	CH ₂ wagging, CH ₂ twisting, C-H bending ^{ax}	
7353 (m)	CH ₂ wagging, Symmetric CH ₃ bending CH bending ^{eq} , CH ₂ twisting	Crystalline
7262 (s)	Symmetric CH ₃ bending	Amorphous
6964 (m-s)	CH ₂ bending	
6854 (s)	Asymmetric, inplane CH ₃ bending	Amorphous

s: strong, m: medium, w: weak

eq: equatorial, ax: axial

Table 2-7 Assignments of Infrared absorbance peaks of PE.³⁰⁾

Wavelength / nm	Assignments	Associated Microstructure
13889 (vs)	CH ₂ rocking	Crystalline, Amorphous
13699 (vs)	CH ₂ rocking	Crystalline
11013 (m)	RCH=CH ₂	Amorphous, Crystalline
10101 (s)	RCH=CH ₂	Amorphous, Crystalline
7675 (w)	CH ₂ twisting	Amorphous
7391 (m)	CH ₂ wagging	Amorphous
7305 (m)	CH ₂ wagging	Amorphous, Crystalline?
7273 (w-m)	Symmetric CH ₃ bending	Amorphous
6863 (vvs)	Asymmetric CH ₃ bending	
6835 (vs)	CH ₂ bending	Crystalline, Amorphous
6789 (vs)	CH ₂ bending	Crystalline

s: strong, m: medium, w: weak, vs: very strong

参考文献

- 1) J. Brandrup, E.H. Immergut, E. A. Grulke. Edit : "Polymer Handbook fourth Edition", WILEY-Interscience (1999)
- 2) 小野木重治著 : 「化学者のためのレオロジー」, 化学同人, 京都 (1982)
- 3) K. -h. Nitta, A. Tanaka : Polymer **42**,1219-1226 (2001)
- 4) D. E. Klein, J. A. Sauer, A. E. Woodward : J. Polym. Sci. **22**, 455 (1978)
- 5) Y. Wada, K. Tsuge, K. Arisawa, K. Shisa, Y. Hotta, R. Hayakawa, T. Nishi : J. Polym. Phys. Ed **22**, 407 (1984)
- 6) E. W. Fischer, A. Peterlin : Makromal. Chem. **74**, 1 (1961)
- 7) W. Pechhold, V. Eisele, G. Knauss : Kolloid Z **196**, 27(1978)
- 8) K. M. Sinnott : J. Appl. Phys. **37**, 3385 (1966)
- 9) J. D. Hoffman, G W. Williams, E. Passaglia : J. Polym. Sci. C **14**, 173 (1966)
- 10) V. K. Iller : Rheol. Acta **54**, 717 (1964)
- 11) J. M. Crissman : J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **13**, 1407 (1975)
- 12) A. H. Wollbourn : Trans. Faraday. Soc. **54**, 717 (1968)
- 13) M. L. Deniss : J. Appl. Phys. **1**, 121 (1959)
- 14) J. A. Sayer, S. R. Swanson, R. H. Boyd : J. Polym. Sci. Phys. Ed. **16**, 1739 (1978)
- 15) T. F. Shatzki : J. Polym. Sci. **57**, 496 (1962)
- 16) R. F. Boyer : Rubber Rev. **34**, 1303 (1963)
- 17) R. Segula, F. Rietch : J.Mearer. Sci. Lett. **9**, 46(1990)
- 18) 鈴木一志, 北陸先端科学技術大学院大学, 修士論文 (1998)
- 19) 山口直人, 北陸先端科学技術大学院大学, 修士論文 (1999)
- 20) 加藤和夫, 北陸先端科学技術大学院大学, 修士論文 (2000)
- 21) N. W. Brooks, R. A. Duckett, I. M. Ward : Polymer **33**, 1872 (1992)
- 22) N. W. Brooks, A. P. Unwin, R. A. Duckett, I. M. Ward : J. Polym. Sci. B **60**, 1709 (1997)
- 23) M. Watari, Y.Ozaki. : Appl. Spectrosc. **58**(10) 1210-1218 (2004)

- 24) T. Furukawa, M. Watari, H. W. Siesler, Y. Ozaki : J. Appl. Polym. Sci. **87**,616-625(2003)
- 25) H. Sato, M. Shinoyama, T. Kamiya, T. Amari, S.Sasic, T.Ninomiya, H. W. Siesler, Y. Ozaki. : J. Near Infrared Spectrosc. **11**, 309-321(2003)
- 26) 尾崎幸洋, 河田聡編 : 「日本分光学会 測定法シリーズ 32 近赤外分光法」, 学会出版センター, 東京 (1996)
- 27) 岩元睦夫, 河野澄夫, 魚住純 : 「近赤外分光法」, 幸書房, 東京 (1994)
- 28) T. Miyagawa: J. Polym. Sci. C **7**, 59 (1964)
- 29) 勝野悟史, 北陸先端科学技術大学院大学, 修士論文 (1998)
- 30) S. Krimm: *Fortschr. Hochpolym. Forch.* **2**, 51 (1960)

実験

近赤外分光測定

これまで多くの研究者によって結晶性ポリオレフィンの変形挙動が研究されてきた。しかし、その多くは変形過程中的でのその場 (in-situ) の測定ではなく、一定ひずみまで試料を延伸させた後にひずみを止めては測定を行うという、段階的にひずみを与える方法であるため、ひずみを一旦止めたときに発生するの応力緩和による構造変化の影響を取り除くことはできない。本研究では、Stein、Onogi¹⁻³⁾らによって開発された手法を応用した変形過程中的に応力と赤外吸収を同時に測定する in-situ な方法 (Rheo-optics) を用いることによって、破断までの延伸過程で近赤外分光との同時測定を行い、変形過程での分子状態変化を追跡した。

近赤外領域での Rheo-optics 測定に関する報告はほとんどされておらず、Sieslar らによる報告⁴⁾を除くと、そのほとんどが中赤外を用いて測定したものである。しかし、中赤外領域を用いて測定を行うためには、測定試料の厚みを、通常の力学試験にはとても使用できないほどの、薄膜にする必要がある。一方、近赤外領域では、その特性より、通常の力学試験で用いているものと同等の厚みの試料での測定が可能である。このことは、実際のバルクな材料の変形特性を考える上で極めて重要な利点である。

測定装置の開発

Rheo-optics 測定の基本原理は、力学試験中の応力ひずみ曲線とスペクトルとの同時取得である。本研究では、近赤外光学系内に引張試験機を組み込むことによって、一軸延伸過程中的での近赤外スペクトルと応力を同時に測定した。

近赤外分光測定には、光源として USHIO 電機社製のクセノンショートアークランプ UXL-300D-O、分光器として日本分光社製の CT-10 型モノクロメータ、検出器として浜松ホトニクス社製の InGaAs PIN フォトダイオード G8371-03 を使用した。中に組み込んだ試験機はアベ製作所製の小型引張試験機である。スペクトルデータの取り込みには、Lecroy 社製デジタルオシロスコープ Model 9310L を用いた。また、プログラム作成言語

として Wavematrix 社製のソフト Igor4.0 付属の Igor マクロを用いた自作のプログラムによって、オシロスコープおよび分光器の制御およびオシロスコープからのスペクトルデータの取得を行った。オシロスコープおよび分光器とパソコンとの通信には CONTEC 社製の GP-IB ボード (GP-IB(PCI)F) を用いた。応力は共和電業社製のセンサインタフェース PCD-300 を用いて測定した。測定装置の概略図を Fig.3-1 に示す。

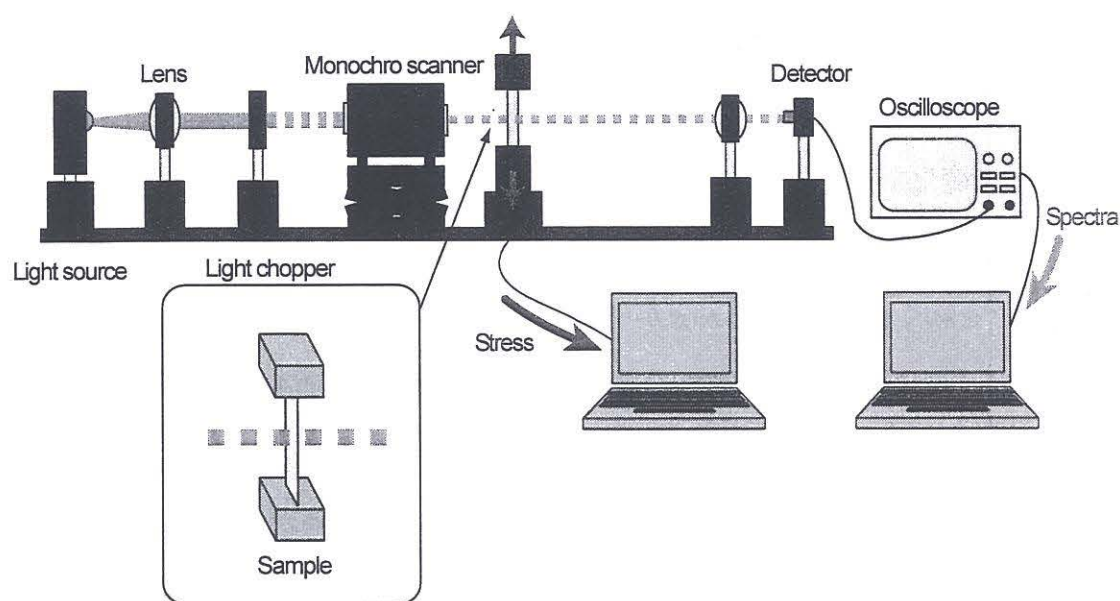


Fig.3-1 The experimental setup for a simultaneous measurement of stress and NIR spectra.

中に組み込んだ小型引張試験機は、両端のチャックが一定速度で逆方向に移動することによって、変形の中心部分の場所が常に変わらないようになっている。また、分光器は、高波長から低波長側、低波長から高波長側へと繰り返し波長を掃引することができ、これによってスペクトルを連続で測定することが可能である。また、分光器のスリット幅は、縦 1-10mm、横 0.1-4.0mm まで変動させることができ、サンプルの形状や必要とされる分解能など、測定条件に合わせて光量を調整することができる。連続光からパルス光へと変換するチョッパーは、可変抵抗によって回転数を調整することができ、それによって、パルス幅を制御できるようになっている。

測定方法

測定には, Table 2-2 で示した厚み約 $500\mu\text{m}$ のシートを用いた. 測定範囲は $1650\text{-}1900\text{nm}$ とした. サンプルは, 変形が中心付近から起こるようにゲージ長 2mm , 幅 4mm のノッチ形状で型抜きした試料を用いた. 分光器のスリットは, 縦 4mm , 幅 0.05mm とした. スリット通過後の光は拡散するため, サンプル通過時の光の幅は縦 4.5mm , 幅 2mm となっている (Fig.3-2 参照). また, 波長掃引速度は, $600\text{nm}/\text{min}$ とした.

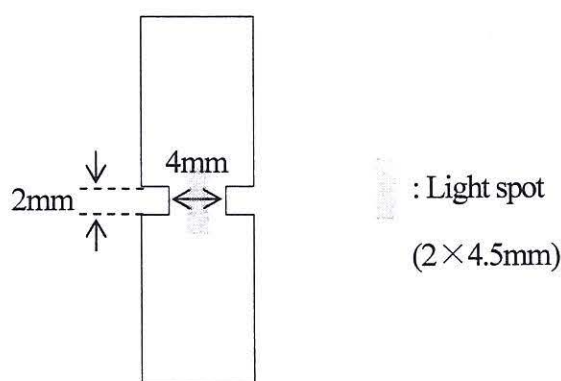


Fig.3-2 The specimen of rheo-optical measurement.

実験は, 無偏光状態と, 偏光板を取り付けた状態で行った. 偏光測定では, Fig.3-3 に示すように, サンプル透過後の光をビームスプリッターで分割し, 分割後の光を延伸方向に対して 0° および 90° に偏光させた偏光板を通すことで, 二色比を求めることができ, その値から分子の配向状態を評価した. サンプル透過後の光を分けることで, 0° 方向と 90° 方向のスペクトルの完全な同時取得が可能になっている.

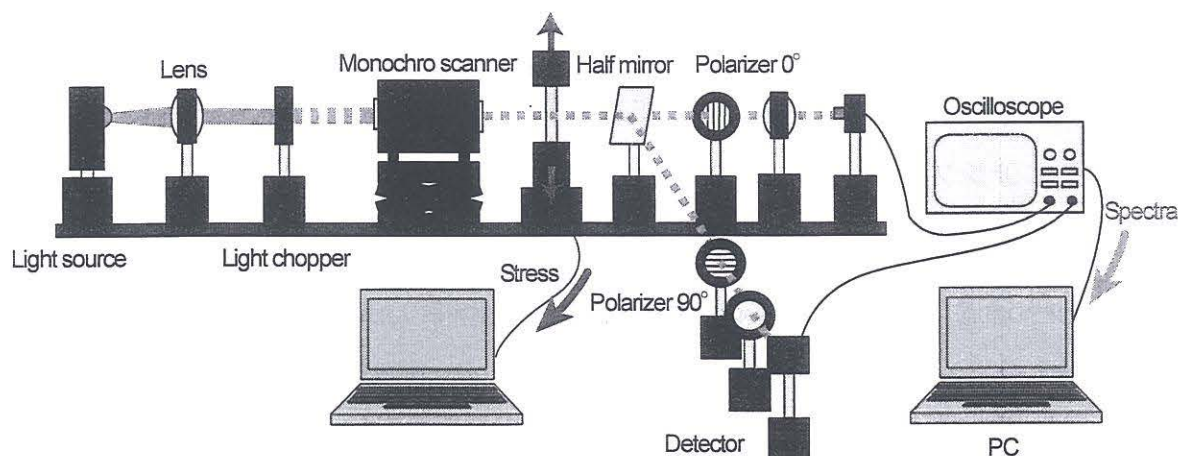


Fig.3-3 The experimental setup for measurement of nIR dichroic ratio.

近赤外吸収ピークの帰属

前章で述べたとおり、近赤外吸収ピークの帰属については、大まかな帰属は分かっているものの、細かな帰属については未だ諸説定まっていない。しかし、分子の運動状態を考える上では、結晶相、非晶相から成る高次構造がどのように近赤外スペクトルに反映されているかを知ることは重要である。

そこで、iPP、PEの近赤外ピークのより詳細な帰属のための基礎検討を試みた。本研究では、バンドが比較的単純な1600-1900nmの波長域を使用した。CHのみからなる飽和炭化水素系化合物では、この領域にはCH伸縮振動の第一倍音のみが現れる⁷⁾。

ポリプロピレン

側鎖のメチル基がスペクトルにどのように寄与しているかを調べるため、2,5-Dimethylhexane および 2,3,4-trimethylpentane のスペクトル測定を行い、熔融状態におけるiPPのスペクトルと比較を行った。2,5-Dimethylhexane および 2,3,4-trimethylpentane の測定は光路長2mm、熔融状態におけるiPPの測定は光路長0.50mmで行った。厚みによる影響を無視するため、それぞれの吸光度を厚み(mm)で割ったものをFig.3-4に示

す。メチル基が増えるとスペクトルが極端に複雑になる。

次に、装置内に Mettler 社製のホットステージを組み込むことによって、40-200°Cまで 2°C/min 昇温させながら近赤外スペクトルを測定した。測定の際にはあらかじめ厚みの決まった金枠内で試料を溶融させることで、厚みの変動が起こらないようにした。また、結晶の融解による変化を分かりやすくするために、試料は溶融後に室温で徐冷を行って作成したものを使用した。測定は 40-200°Cまで 2°C/min で昇温させながら行った。昇温時のスペクトル変化を Fig.3-5 に示す。Fig.3-5 より、1705, 1723, 1738 のピークがそれぞれ昇温にともなって減少していることが分かる。一方、1768 は温度が上がるにつれて増加している。また、1750nm 付近に見られるブロードな吸収は、融解と共に減少している。このピークの帰属は報告されていないが、融解によって明らかに吸収が減少していることから、この領域にも吸収ピークがあるものと考えられる。中赤外スペクトルにおいて、Tadokoro らによって、この領域の基本音と思われる吸収が 3486nm に報告されている⁸⁾。

このピークと既往の帰属を合わせて、1650-1900nm の領域においては 1693, 1705, 1723, 1738, 1750, 1768nm の 6 つの吸収バンドがあると考え、スペクトルのピーク分離を行った。ピーク分離は、Wavematrix 社製ソフトウェア Igor4.0 付属の Igor マクロによる Voigt 関数によって行った。ピーク分離の結果を Fig.3-6 に例示する。図より、6 つの吸収バンドでピークフィットは良好に行われていることがわかる。このピーク分離によって得られた各ピークの面積より求めた吸光度を、昇温時の温度に対してプロットした結果を Fig.3-7 に示す。また、比較のために DSC より決定した iPP の融点をそれぞれ図中に黄色い帯で示しておく。Fig.3-7 より、温度を上げるにつれて、1705, 1723, 1750nm の吸収がわずかに減少することが分かった。また、1768nm のバンドの吸収は融点を境に急激に増加しており、非晶と深く関わっていることが分かった。一方、1793, 1738nm のピークは、融解前後であまり変化しておらず、この 2 つのバンドは結晶の有無とは関係ないことが分かる。

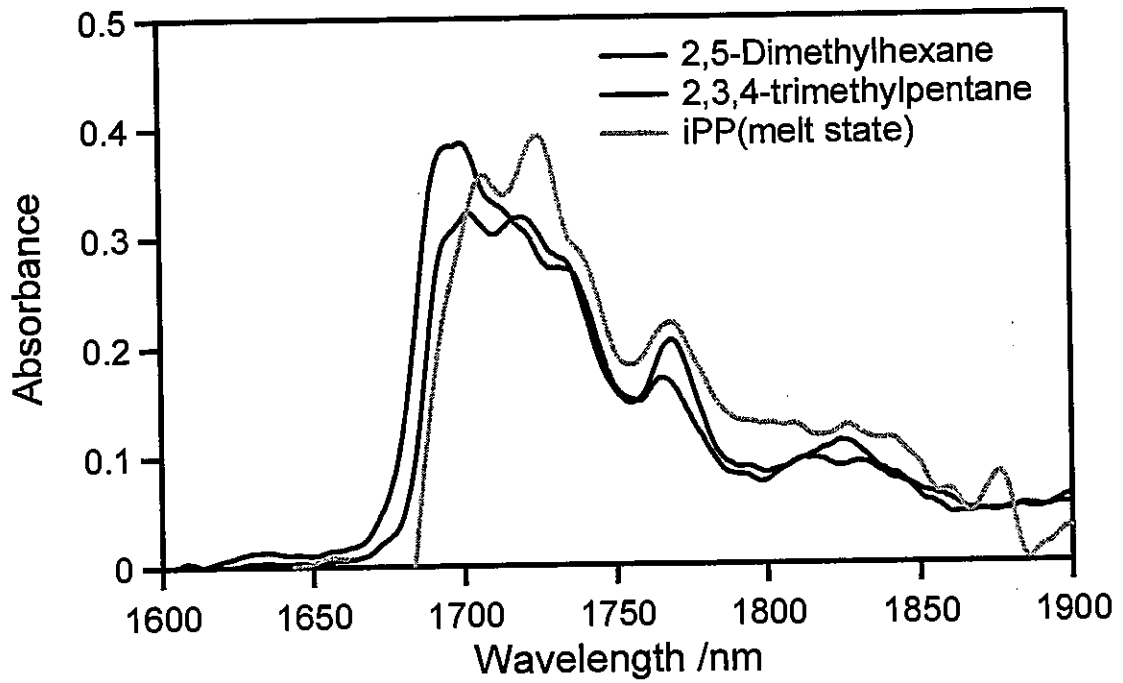


Fig.3-4 NIR spectra of dimethylhexane, trimethylpentane, and iPP.

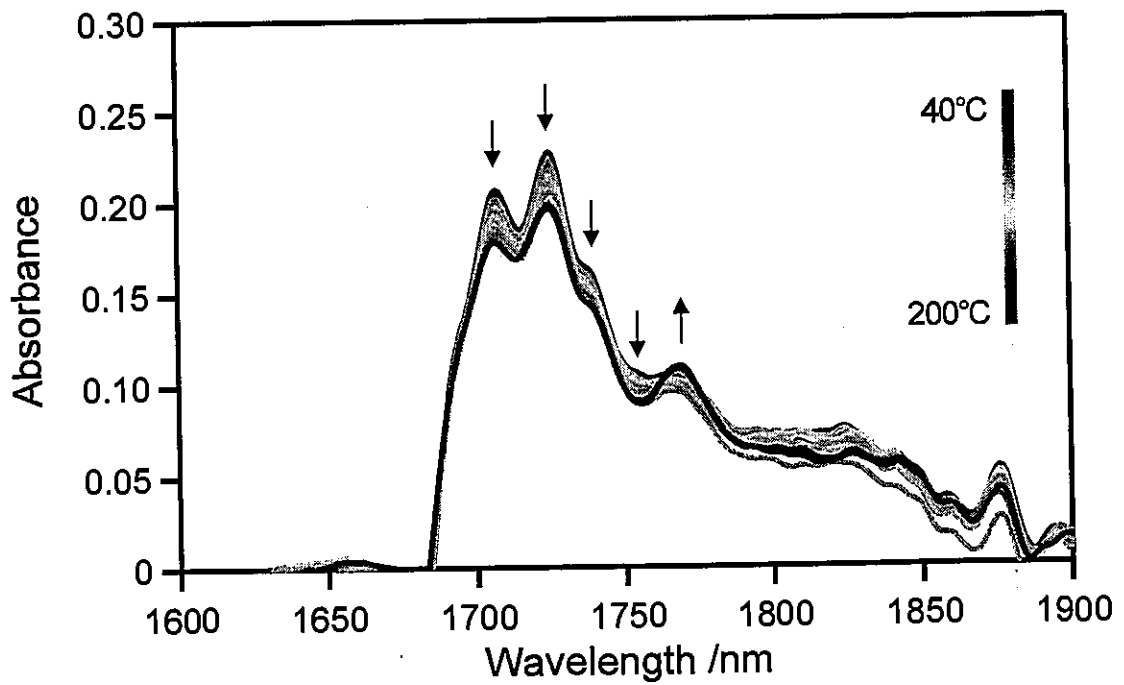


Fig.3-5 Temperature dependence of NIR spectra of iPP with increasing temperature.

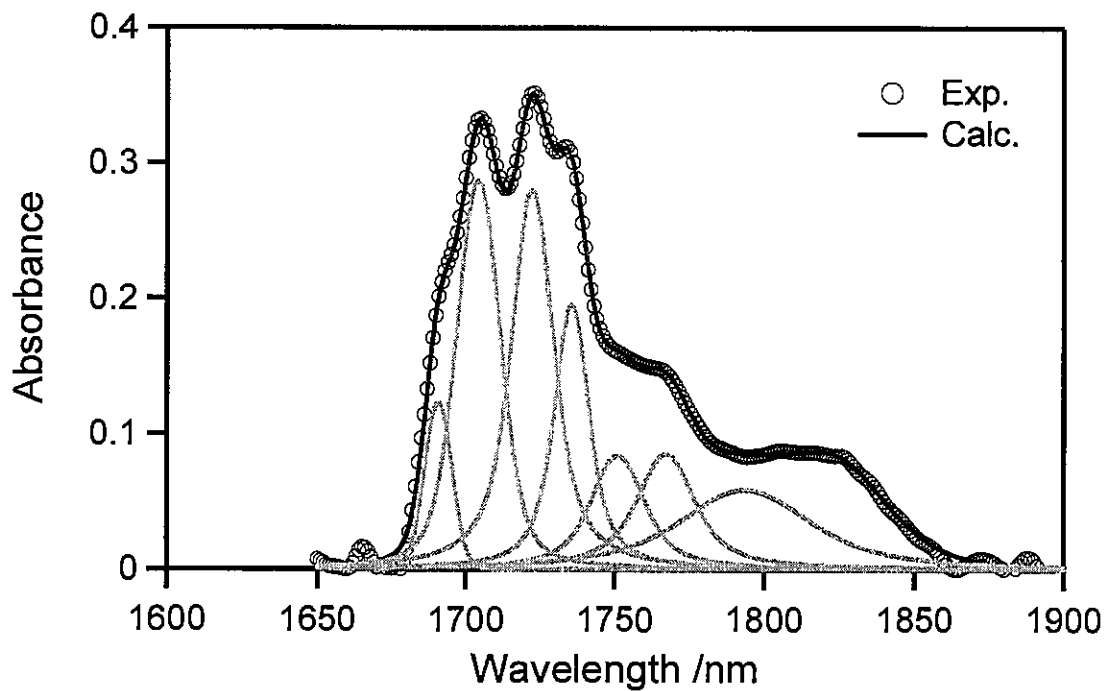


Fig.3-6 Examples of curve fitting procedures for a NIR spectram of iPP: ○ denotes the experimental and the red line denotes the calculated curve composed of six peaks (orange lines).

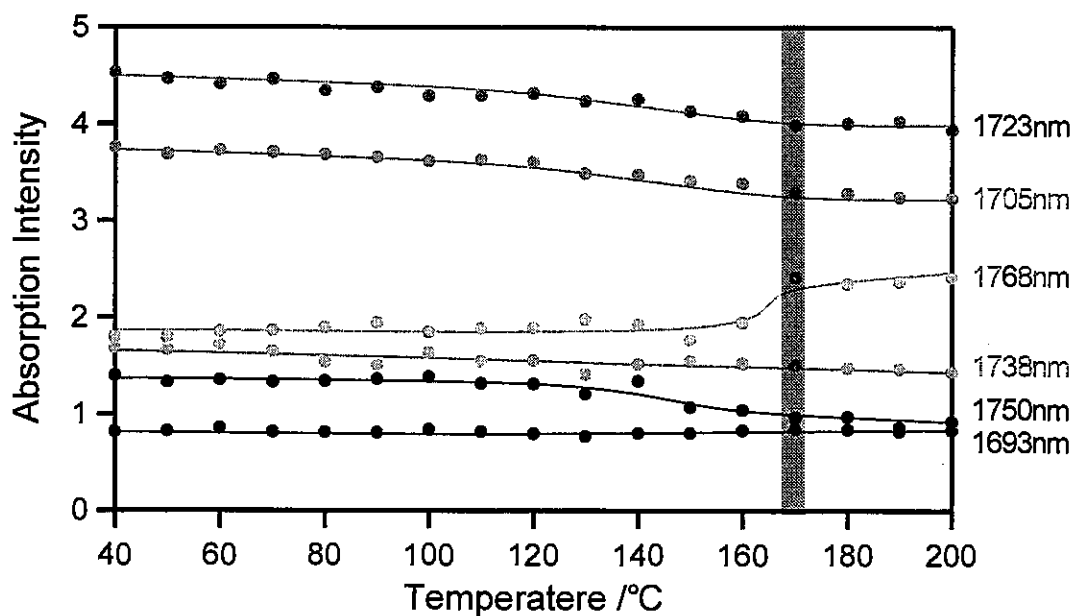


Fig.3-7 Variation of absorption intensity of NIR peaks for iPP under heating at 2°C/min.

以上の結果を元に、1700-1800nm における iPP の帰属を Table3-1 のように決定した。1768nm のバンドは主として非晶鎖に基づくもので、1705, 1723, 1750nm のバンドは結晶鎖が寄与しているものと思われる。しかし、iPP では中赤外における基本音でも帰属が定まっていないところがあり、メチル基や主鎖の振動状態と吸収スペクトルがどのように関わっているかは今後さらに検討する必要がある。

Table 3-1 Assignments of near-infrared absorbance peaks of iPP.

Wavelength / nm	Assignments	Associated Microstructure
1768	C-H stretching first overtone(CH ₂)	Amorphous
1750	C-H stretching first overtone	Crystalline
1738	C-H stretching first overtone(CH ₃)	
1723	C-H stretching first overtone(CH ₂)	Crystalline
1705	C-H stretching first overtone(CH ₃)	Crystalline
1693	C-H stretching first overtone(CH ₃)	

ポリエチレン

波長 1600-1900nm における PE の近赤外スペクトルを Fig.3-8 に示す (厚み 500 μ m, 結晶度は Table 2-1 参照)。Fig.3-8 より、結晶性が高い HDPE では 1728nm のピーク強度が高いことが分かる。一方、1764nm のピークは分岐の有無によって、それほど変化しなかった。また、帰属としては報告されていないが、分岐が増えるにつれ、1750nm 付近の吸収が持ち上がっており、また、1728, 1764nm のピークもブロードになることから、この領域にも、分岐に基づく何らかの吸収ピークがあると考えられる。そこで、Krimm による赤外領域における PE の帰属より倍音および結合音を計算すると、この波長では CH₃ 中の CH 伸縮第一倍音が出現し得ることが分かった⁹⁾。

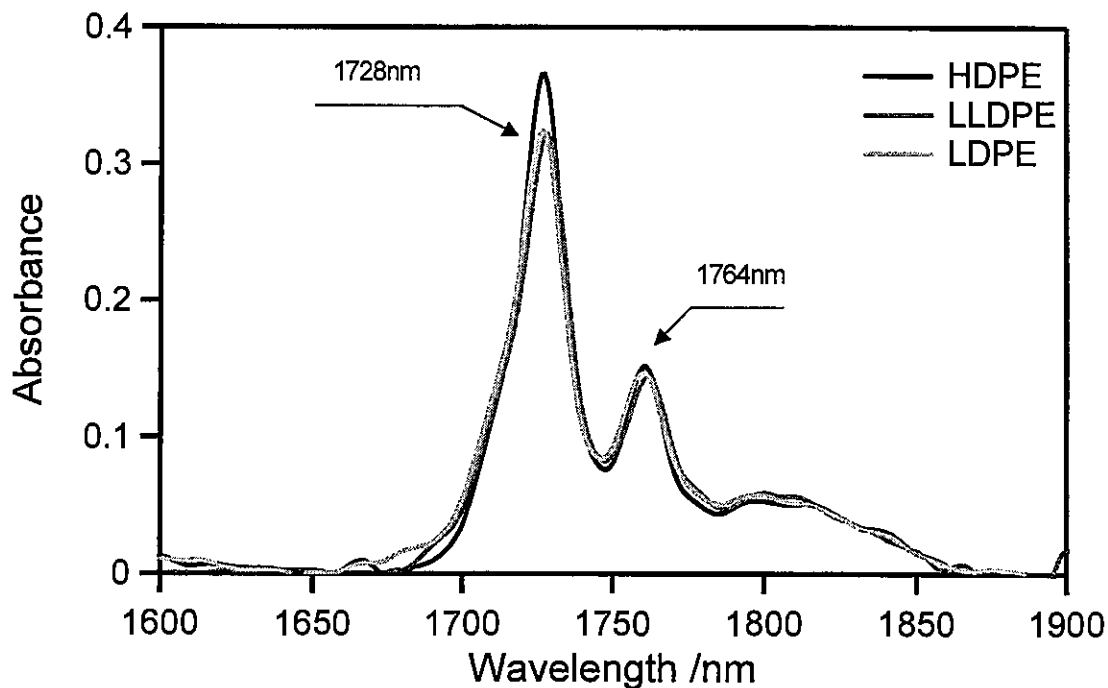


Fig.3-8 NIR spectra of iPP and PE samples.

分岐による影響をさらに詳細に調査するため、hexane から tetradecan まで、主鎖の炭素数を2個ずつ増やした溶液アルカンのスペクトルと、熔融状態におけるHDPEスペクトルとの比較を行った。溶液アルカンの測定は光路長2mm、熔融状態におけるHDPEの測定は光路長0.65mmで行った。厚みによる影響を無視するため、それぞれの強度を厚み(mm)で割ったものをFig.3-9に示す。Fig.3-9より、1728、1764nmのピークは主鎖の炭素数が増えるにつれて増加している。このことから、1728、1764nmのピークは主鎖にあるCH₂による吸収であるものと考えられ、既往の帰属とも一致する¹⁰⁾。一方1690、1700nmのピークは、主鎖の炭素数が増えるにつれて減少しており、HDPEではほとんど吸収が見られない。Ozakiらは1710nmの吸収はCH₂に起因するものと報告している¹⁰⁾。しかし、赤外領域におけるPEの基本振動から計算すると、この領域ではCH₃の逆対称伸縮が現れることや主鎖が長くなるにつれて吸収が落ちていくことから、1690、

1700nmのピークは、末端CH₃基による吸収であるものと考えられる。また、1690, 1700nmのピークは主鎖の炭素数が増えるにつれて若干高波長側にシフトしている。これは、主鎖の炭素数が増えることで、振動が起こりにくくなり、振動のエネルギーが下がったと理解することができる。Fig.3-8と同様に、ここでも炭素数が少ないものほど1728nmのピーク対称性が悪く、1750nm付近で吸収が持ち上がっており、この付近に吸収があり、その吸収がCH₃に起因するものであることを示唆している。

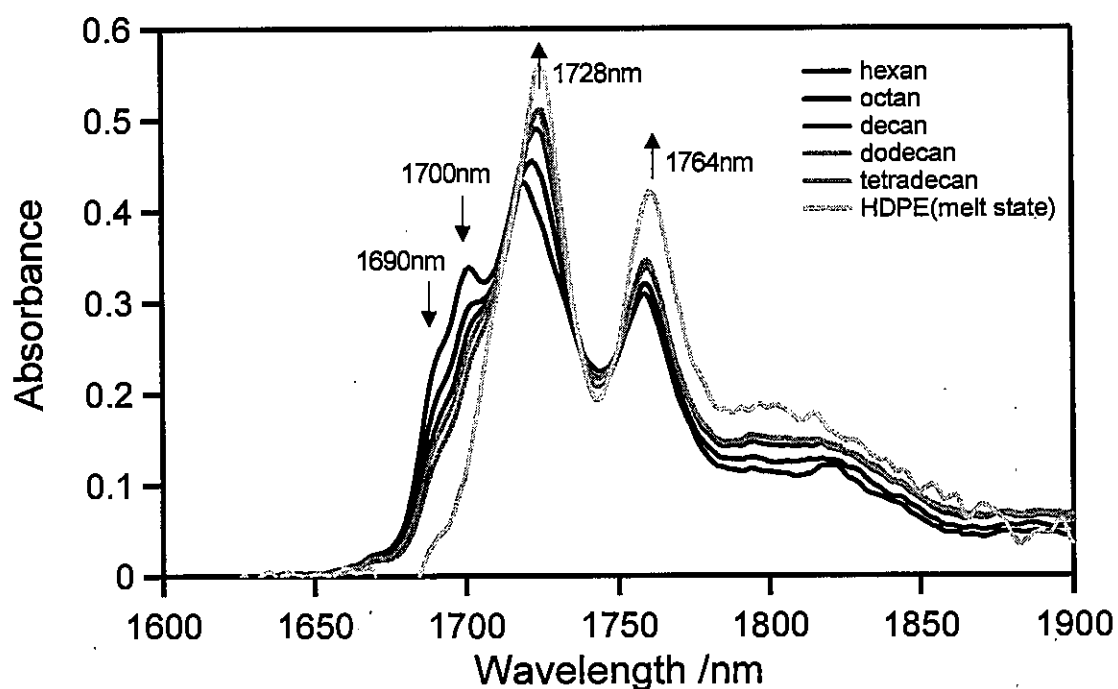


Fig.3-9 NIR spectra of various alkane samples.

次に、iPPと同様の方法を用いて、昇温過程におけるPEの近赤外スペクトルを測定した。測定範囲は40-200°Cである。結果をFig.3-10に示す。Fig.3-10より、温度が高くなるにつれて1728nmのピーク強度が減少し、1764nmのピークは増加することが分かった。また、全体的に温度が上がるにつれてピークが低波長側にシフトしており、昇温によっ

て、分子振動が活発になり、振動のエネルギーが上がったことを示している。また、HDPE に比べて、LLDPE、LDPE ではピークの増減が緩やかになっている。これは、LLDPE、LDPE では元から結晶性が低いために結晶の融解にそれほど影響を受けないが、HDPE では結晶の占める割合が高く、融解による相変化より振動状態が著しく変わったことによると考えられる。

以上の結果および既往の帰属を合わせて、1650-1900nm の領域においては1710、1728、1750、1764nm の4つの吸収バンドがあると考え、スペクトルのピーク分離を行った。代表して、HDPE および LDPE のピーク分離の結果を Fig.3-11 に例示する。分離は、Wavematrix 社製ソフトウェア Igor4.0 付属の Igor マクロによる Voigt 関数によって行った。Fig.3-11 より、分離は良好に行われており、分岐の多い LDPE では HDPE に対して1710、1750nm のピークが大きいことが分かる。この分離結果を元に、昇温時のスペクトルに対して面積強度から算出した吸光度を温度に対してプロットした結果を Fig.3-12 に示す。また、比較のために DSC より決定した HDPE、LLDPE、LDPE の融点をそれぞれ図中に黄色い帯で示しておく。Fig.3-12 より温度を上げるにつれて、1728nm のピークが著しく減少しており、融点ともよく一致することが分かった。また、末端および分岐の CH₃ であると思われる 1710、1750nm のピークは温度が上昇するにつれて増加している。これは融解によって CH₃ 基が活発になったものと考えられる。一方、1764nm のピークは、全ての試料において融解前後であまり変化しておらず、このバンドは結晶の有無には関係が無いことを示唆している。また、HDPE に対して LLDPE や LDPE では、ピークの増減が比較的低温から緩やかに始まっており、DSC による結果ともよく一致している。

以上の結果を元に、1700-1800nm における PE の帰属を Table3-2 のように決定した。1710 と 1750nm のバンドは主として非晶鎖に基づくもので、1728nm のバンドは結晶鎖が寄与しているものと考えられることができる。

Table 3-2 Assignments of near-infrared absorbance peaks of PE.

Wavelength / nm	Assignments	Associated Microstructure
1764	C-H stretching first overtone(CH ₂)	
1750	C-H stretching first overtone(CH ₃)	Amorphous
1728	C-H stretching first overtone(CH ₂)	Crystalline
1710	C-H stretching first overtone(CH ₃)	Amorphous

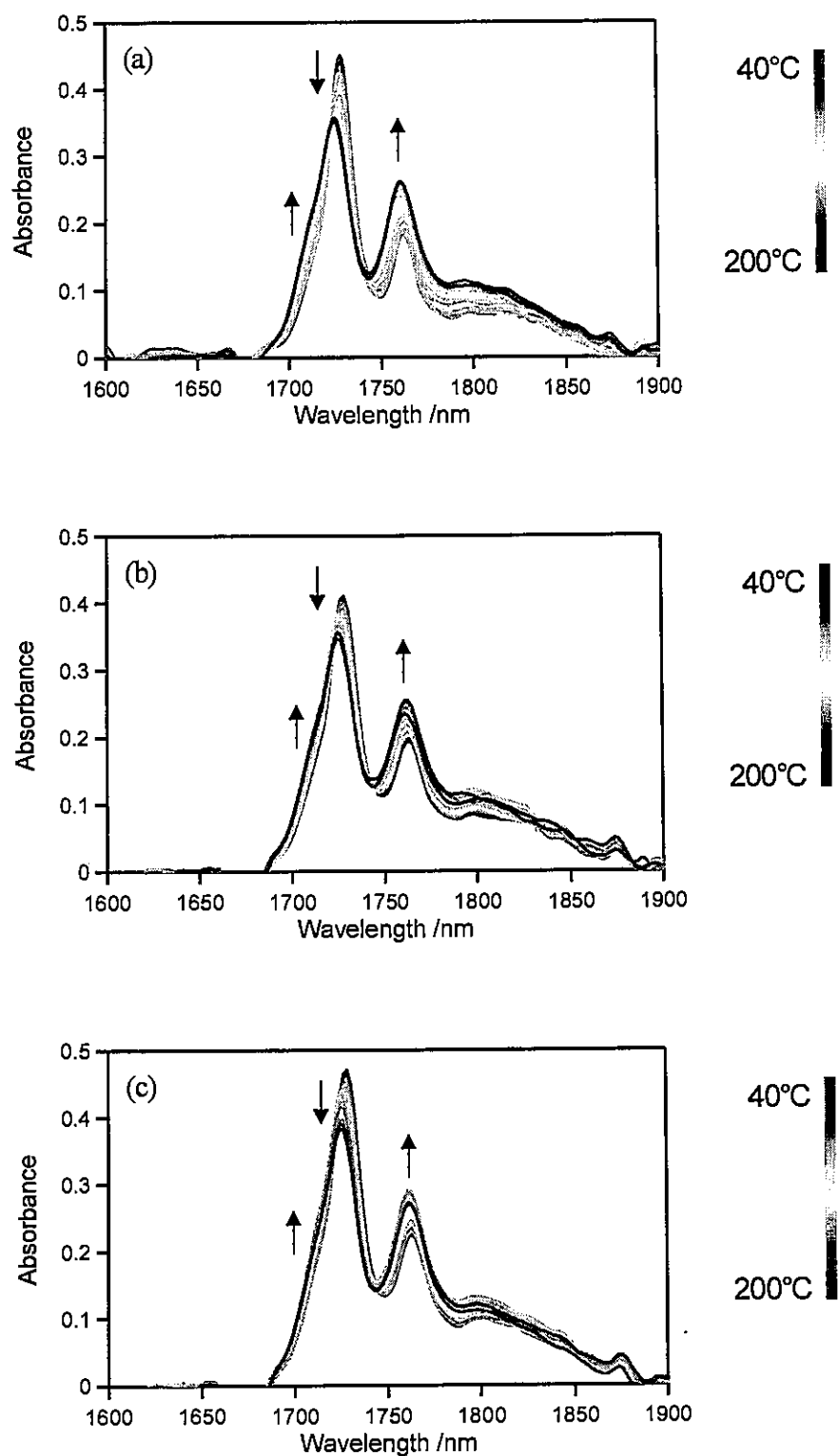


Fig.3-10 Temperature dependence of NIR spectra of (a)HDPE, (b)LLDPE and (c)LDPE under a constant rate of heating (2°C/min).

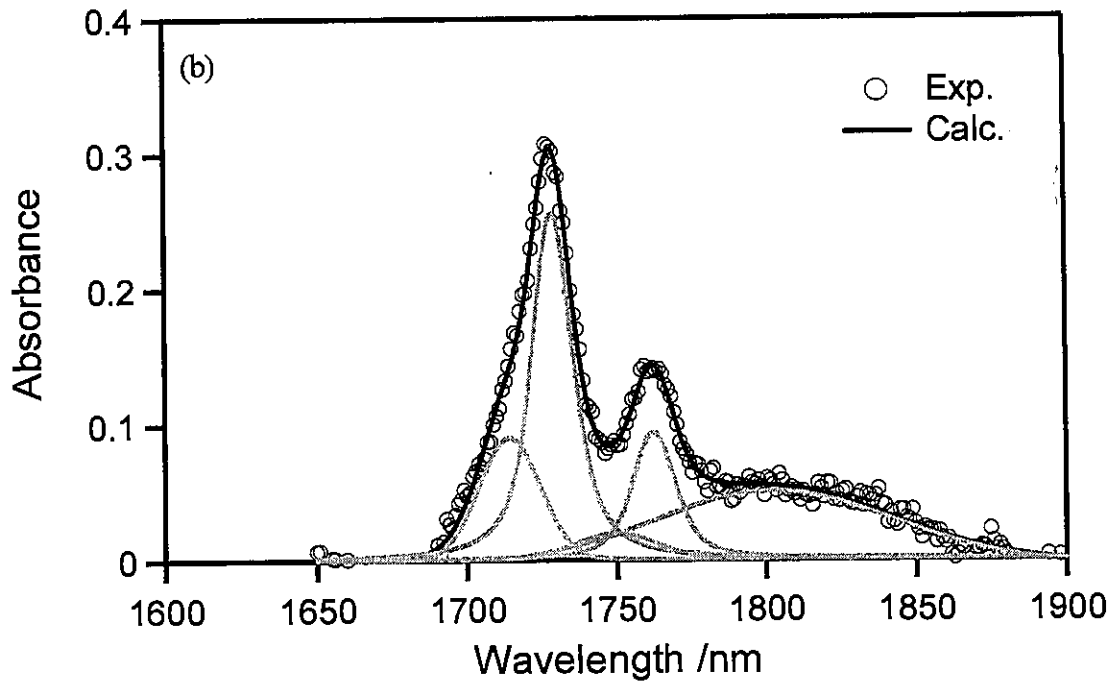
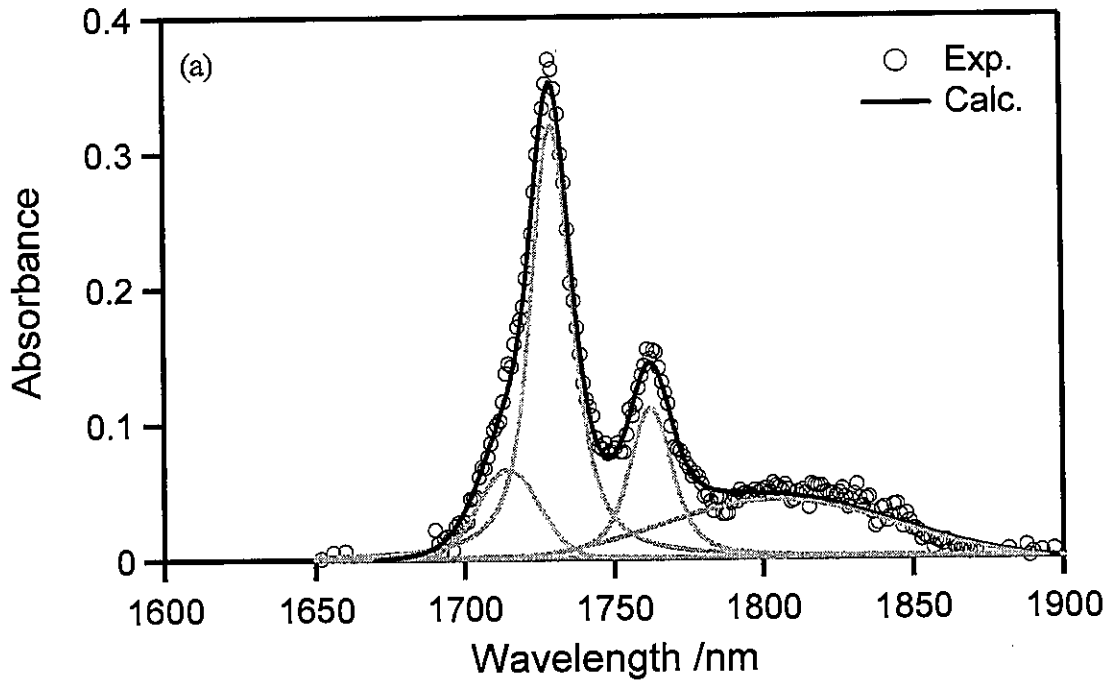


Fig.3-11 Examples of curve fitting procedures for a NIR spectrum of (a)HDPE and (b)LDPE

: ○ denotes the experimental and the red line denotes the calculated curve composed of four peaks (orange lines).

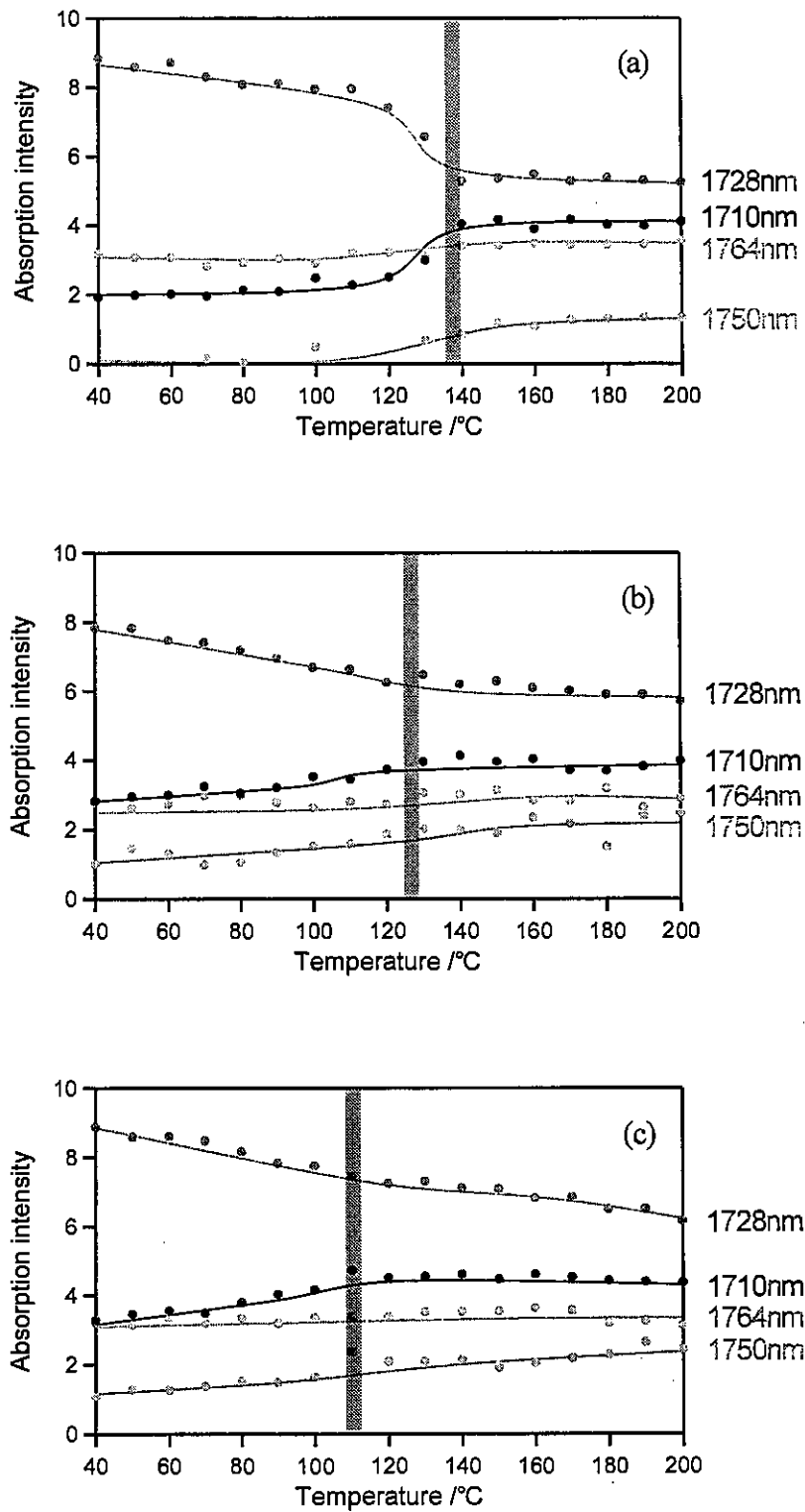


Fig.3-12 Variation of absorption intensity of NIR peaks for (a)HDPE, (b)LLDPE and (c)LDPE under heating at 2°C/min.

評価方法

分子振動状態の評価

延伸過程中での分子振動状態をより定量的に評価するためには、各バンドにおける吸収強度を正確に求める必要がある。近赤外分光法においては、中赤外とは異なりバンドが多数重なっているために、ピーク分離を行わずにスペクトルの二次微分より吸収強度を求める方法がよく用いられている。微分スペクトルでは、重なり合ったピークがはっきりと現れ、ベースラインが一定になるために、近赤外領域では非常に有効な方法である。二次微分スペクトルでは、元のスペクトルで正のピークは負のピークとして現れる。また、微分は線形演算のために、微分スペクトルも元のスペクトルと同様に定量的な計算に用いることができる。しかし、二次微分法の欠点として、ノイズのレベルや、微分を行う際の分割数の変化や、データポイントの数等によって吸収強度が本来の値とは著しく異なってしまうことがある。また、微分をとるたびにノイズが増大し、SN 比が悪くなってしまう。本研究のように延伸過程中試料の白化等によってノイズレベルが上がる場合、本来ピークを見やすくするために行う二次微分法によって、逆にピークが分かりにくくなる場合がある。

Fig.3-13 は実際に同一スペクトルを用いて、二次微分をさまざまな条件で行ったものである。Fig.3-13 より条件によって、スペクトルの強度が変化していることがわかる。また、ノイズが多いために帰属されているピークの数よりも、微分スペクトルではピークの数か少なくなっている。

そこで、本研究では、前節で求めた帰属に基づいてピーク分離を行い、その面積より吸収強度を算出した。面積強度は Wavematrix 社製ソフトウェア Igor4.0 付属の Igor マクロを用いて Voigt 関数によるピーク分離から計算した。

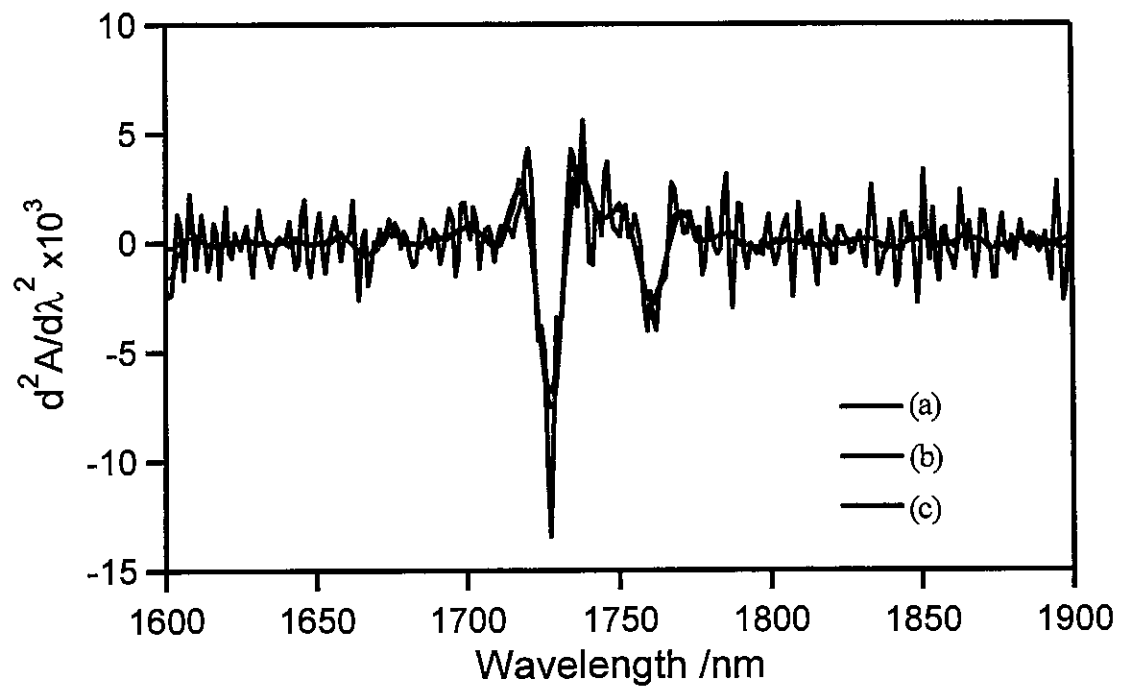
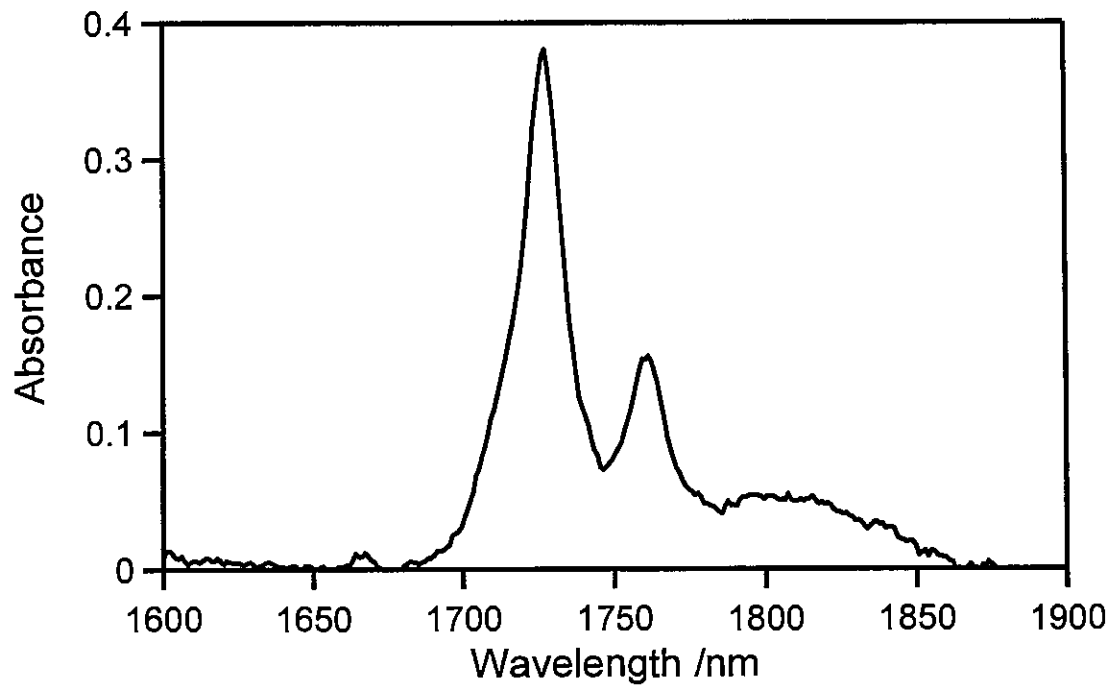


Fig.3-13 NIR spectrum and its second derivatives for HDPE. (a) only second derivative, (b) second derivative after smoothing the original spectrum, (c) smoothing curves of second derivative.

分子配向性の評価¹¹⁾

赤外吸収は2分子の基準振動のうち、双極子モーメントが変化する振動に対して生じる。あるグループの遷移双極子モーメントベクトルを $\mathbf{m} = (m_x, m_y, m_z)$ としたとき、入射赤外光の電機ベクトル $\mathbf{E} = (E_x, E_y, E_z)$ に対して起こる吸収の強度 I は次式のように表される。

$$I \propto (\mathbf{m} \cdot \mathbf{E})^2 = (m_x E_x + m_y E_y + m_z E_z)^2 \quad (3-1)$$

$$= (mE \cos \phi)^2$$

ここで ϕ はベクトル \mathbf{m} と \mathbf{E} の間の角度であり、もし分子鎖軸方向を向いた遷移双極子モーメントがあるとする、赤外強度から分子鎖の平均配向度 $\langle \cos^2 \phi \rangle$ を評価することができる。今、この遷移双極子モーメントが分子鎖軸に対して角度 β だけ傾いた方向にあり、さらにこの分子鎖が延伸軸方向に対して θ だけ傾いて分布しているとする (Fig.3-14 参照)、延伸軸に対して、並行 (\parallel) 方向および垂直 (\perp) な成分はそれぞれ $m \cos(\beta + \theta)$ および $m \sin(\beta + \theta)$ なので、各方向の吸収強度は

$$D_{\parallel} = [m \cos(\beta + \theta) E_{\parallel}]^2,$$

$$D_{\perp} = [m \sin(\beta + \theta) E_{\perp}]^2$$

$$\frac{(D_{\parallel} - D_{\perp})}{(D_{\parallel} + 2D_{\perp})}$$

$$= \frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2} * \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2}$$

となる。

したがって、延伸軸に対して並行および垂直な電気ベクトルをもつ赤外線を入射し、 D_{\parallel} と D_{\perp} の比 $D = D_{\perp}/D_{\parallel}$ を測定することによって、Eq.3-2 を用いて分子鎖の配向関数を算出することができる。

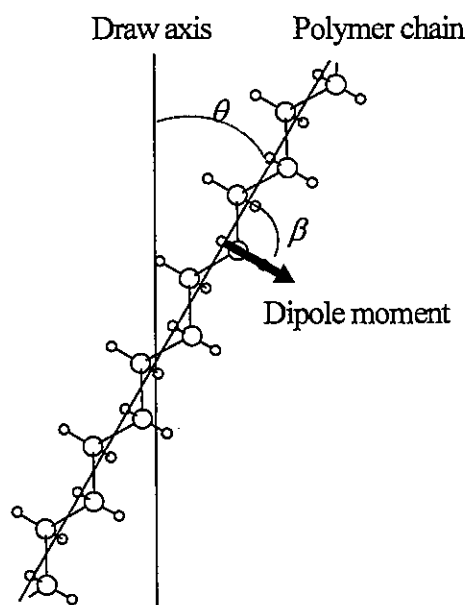


Fig.3-14 The coordinate system used in describing orientation.

$$f = \frac{3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} = \frac{1 - D}{c(1 + 2D)}$$

$$c = \frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2}$$
(3-2)

ここで、 f はHermanの配向関数であり、延伸軸に分子鎖軸が完全に配向したときには1、垂直に配向したときには0.5、完全に無配向のときに0になる¹⁾。

本研究において取り扱うCH伸縮振動は主軸に対して90°であるため、 $c = -0.5$ となり、結果として、CH伸縮振動に対する配向関数は、次式で表される。

$$f = -2 \left(\frac{1 - D}{1 + 2D} \right)$$
(3-3)

ビームスプリッターおよび偏光板を通すことによって、入射光強度は著しく低下し、ノイズが増大するため、偏光測定によって得られたデータに対してピーク分離を行うことは困難である。そこで、偏光測定においては、1728、1764nmのピークにのみ着目し、Fig.3-15に例示したベースラインを仮定して、ピークの高さより吸収強度 D_{\parallel} と D_{\perp} を求めた。ピーク分離によって得られた各バンドのピークと、ベースライン補正したスペクトルを元のスペクトルと共にFig.3-16に示す。Fig.3-16より、1728、1764nmにおいてはピーク分離によって得られたピークの高さとベースライン補正によって得られたスペクトルの高さは良く一致しており、この手法によって、吸収強度を精度よく見積れることが分かる。以上の手法により求めた吸収強度 D_{\parallel} と D_{\perp} によって二色比 D を算出した。

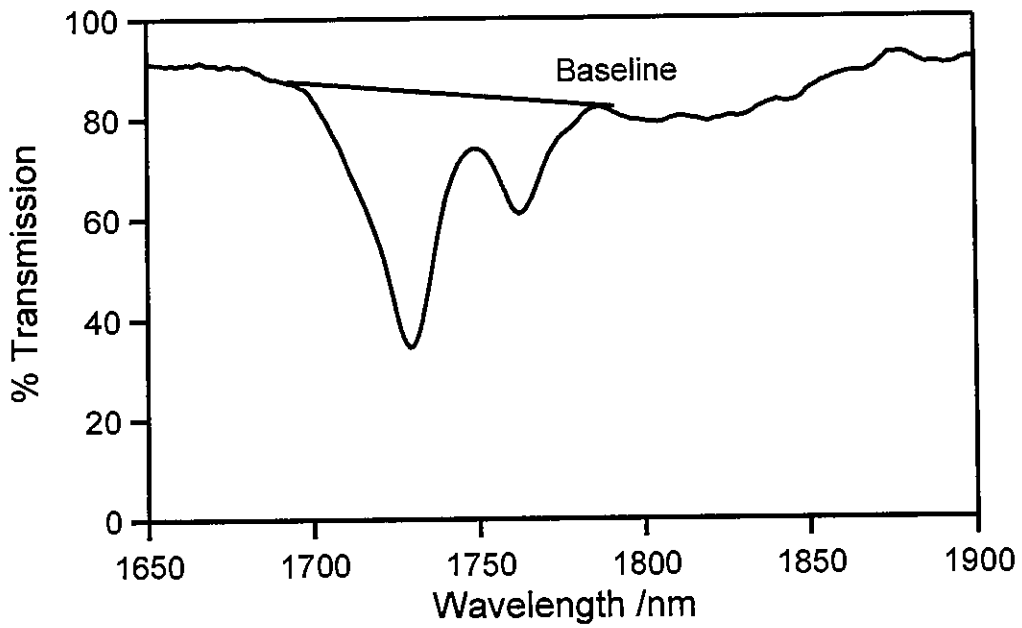


Fig.3-15 Examples of baseline correction for a NIR spectram of HDPE.

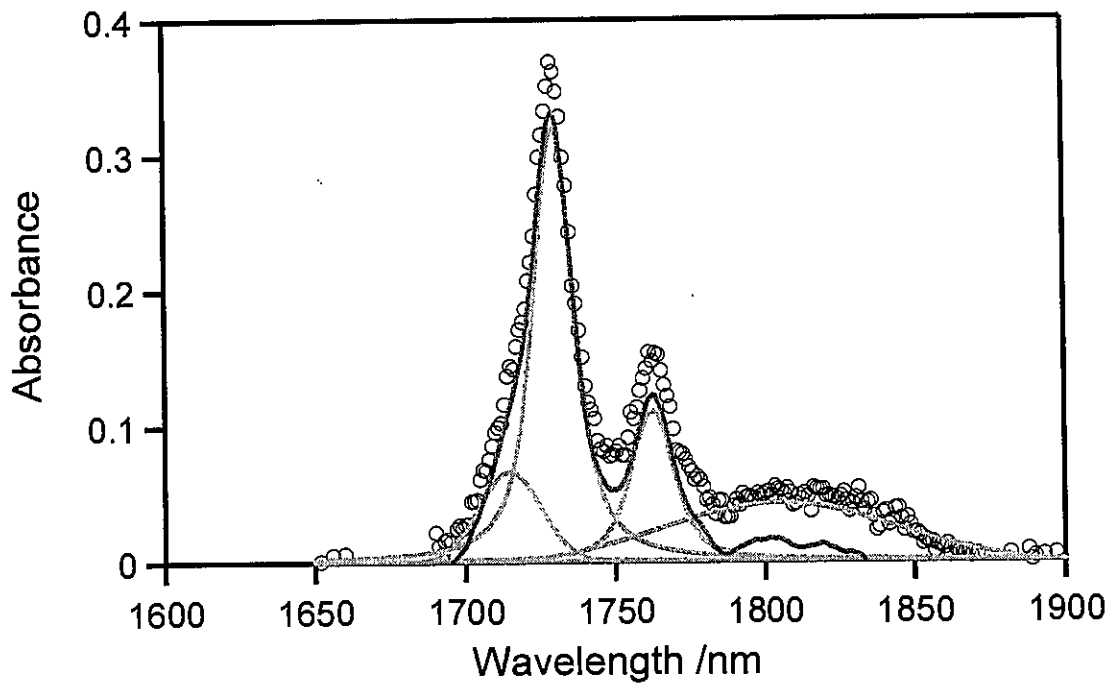


Fig.3-16 Examples of decomposition procedure for a NIR spectram of HDPE : \circ denotes the experimental, orange lines denotes the calculated curve composed of four peaks by curve fitting procedure and blue line denotes the spectrum calculated by baseline correction.

近赤外光散乱測定

一軸延伸が高次構造に与える影響に対する知見を得るために、延伸済みの試料に対して近赤外領域での散乱測定を行った。測定装置の概略を Fig.3-17 に示す。

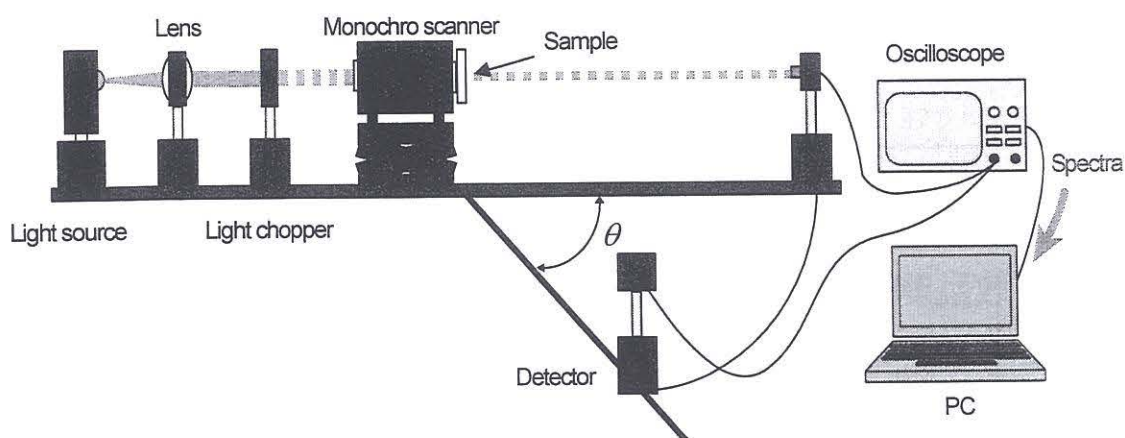


Fig.3-17 The experimental setup for NIR scattering measurements.

測定には分光器によって分光した波長 1200, 1300, 1400, 1500, 1600nm の光を用いた。検出器を入射光角度に対して $\theta = 0 - 15^\circ$ まで 1° きざみに動かしながらパルス光を測定し、得られた散乱光強度を解析した。分光器のスリットは、縦 3mm, 幅 0.075mm とした。また、試料から検出器までの距離は 65mm である。測定試料片はスリットの直後に設置した。結晶度が高いものの方が散乱しやすいため、結晶度の高い試料を用いた。試料の結晶度を Table.3-3 に示しておく。試料の厚みは $200\mu\text{m}$ とした。

Table 3-3 Structural characteristics of the sample specimens for NIR scattering measurement.

sample	Density / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Crystallinity χ_v
iPP	906	63
HDPE	956	70

各試料を評点間距離 25mm のダンベル型で方抜きした後、室温 25°C 雰囲気下において 1mm/min でひずみ 80% まで延伸させたものを測定用試験片として用いた。また、ネックによって高次構造がどのように変化したのかを調べるため、測定部位を未延伸の試験片 (1) と、延伸した際のネックしていないシェアバンド領域の部位 (2)、ネック部位 (3)、ネック完了部位 (4) の 4 部分とした。測定方向は延伸方向に対して並行な方向とした。また、測定部位 2 のシェアバンド領域では、延伸方向ではなく、シェアバンドに対して並行に入射光を当てて測定を行った。

可視光散乱測定

一軸延伸が高次構造に与える影響を調べる目的で、近赤外散乱とあわせて、延伸済みの試料に対して可視光散乱測定 (SALS) も行った。イストプランニング社製レーザー小角光散乱測定装置 SALS - 100S を用いて、散乱強度を 0 - 20° まで 0.1° ごとに角度を変えて測定した。光源は、発信波長 632.8nm の He - Ne レーザーである。試料および測定部位は前節と同様である。

小角 X 線散乱測定

一軸延伸過程における、より微視的な構造変化を調べるために延伸過程で小角 X 線散乱測定 (SAXS) を行った。散乱プロファイルの測定は、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー (PF) の BL - 10C のビームラインを用いて行った。試料室中にアベ製作所製の小型引張試験機を組み込むことで 1mm/min で延伸させながら、散乱強度と応力を同時に測定した。ここでは変形が中心付近から起こるようにゲージ長 2 mm、幅 4 mm のノッチ形状で型抜きした試験片を用いた (Fig.3-2 参照)。試料の密度および結晶度を Table.3-4 に示しておく。なお、測定には厚み 500 μ m の試料を用いた。角度分解方向は、延伸軸に対して垂直方向である。

Table 3-4 Structural characteristics of the sample specimens for SAXS measurements.

sample	Density / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Crystallinity χ_v
iPP-H	906	63
iPP-L	894	49
HDPE-H	955	69
HDPE-L	940	59
LLDPE	915	41
LDPE	909	37

参考文献

- 1) S. Onogi, D. A. Keedy, R. S. Stein : J. Polym. Sci. **50**, 515 (1961)
- 2) R. S. Stein, D. A. Keedy, S. Onogi : J. Polym. Sci. **57**, 801 (1962)
- 3) R. Yamada, C. Hayashi, S. Onogi, M. Horio : J. Polym. Sci. Part C **5**, 123 (1964)
- 4) A. Arnei, H. W. Siesler : J. Appl. Polym. Sci. **70**, 1349-1357 (1998)
- 5) U. Hoffmann, F. Pfeifer, S. Okaretic, N. Vlkl, M. Zahendi, H. W. Siesler : Appl. Spectrosc. **47**(9) 1531-1539 (1993)
- 6) E. Klimov, G. G. Hoffmann, A. Gumenny, H. W. Siesler : Macromol. Rapid Commun. **26**, 1093-1098 (2005)
- 7) 岩本令吉 : 分光研究 第53卷4号 264-275 (2004)
- 8) H. Tadokoro, M. Kobayashi, M. Ukita, K. Yasufuku, S. Murahashi, T. Torii : J. Chem. Phys. **42**(4) 1432 (1965)
- 9) H. Sato, M. Shinoyama, T. Kamiya, T. Amari, S. Sasic, T. Ninomiya, H. W. Siesler, Y. Ozaki. : J. Near Infrared Spectrosc. **11**, 309-321 (2003)
- 10) S. Krimm : *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* **2**, 51 (1960)
- 11) 高分子学会編 : 「新高分子実験学7 分子分光法」, 共立出版, 東京 (1996)

結果および考察

分子振動状態の評価

ポリプロピレン

iPP は吸収ピークが多く、延伸に伴うノイズの増大によって吸収ピークが埋もれてしまい、in-situ での測定がうまく行えなかった。そこで、iPP に関しては、あらかじめ任意のひずみまで延伸させた試料に対して積算を 32 回かけることでスペクトルを測定した。測定は、降伏前の弾性領域、ネック後の応力平坦部領域およびひずみ硬化領域に対して行った。降伏点後応力平坦部までの降伏領域については、散乱が激しく、スペクトルを測定することができなかった。Fig4-1 に応力ひずみ曲線および測定したひずみの位置を示しておく。各ひずみにおけるスペクトルを未延伸時のスペクトルとあわせて Fig4-2 に示す。

Fig4-2 より、ネックの発現によって吸光度が著しく減少していることが分かる。しかし、ネッキングによって試料の厚みが著しく減少することを考えると、このままでは分子の振動状態を評価することができない。そこで、各スペクトルをピーク分離し（詳細は第3章 3.1.4 参照）、ピーク分離によって得られた 1693, 1705, 1723, 1738, 1750, 1768nm の6つの吸収ピークの面積を全て足し合わせたものが厚みに比例しているとして、全体の吸収に対する各吸収ピークにおける強度の割合を算出した。結果を Table.4-1 にまとめて示す。表より、ピークの強度割合は延伸によって変化しないことがわかる。

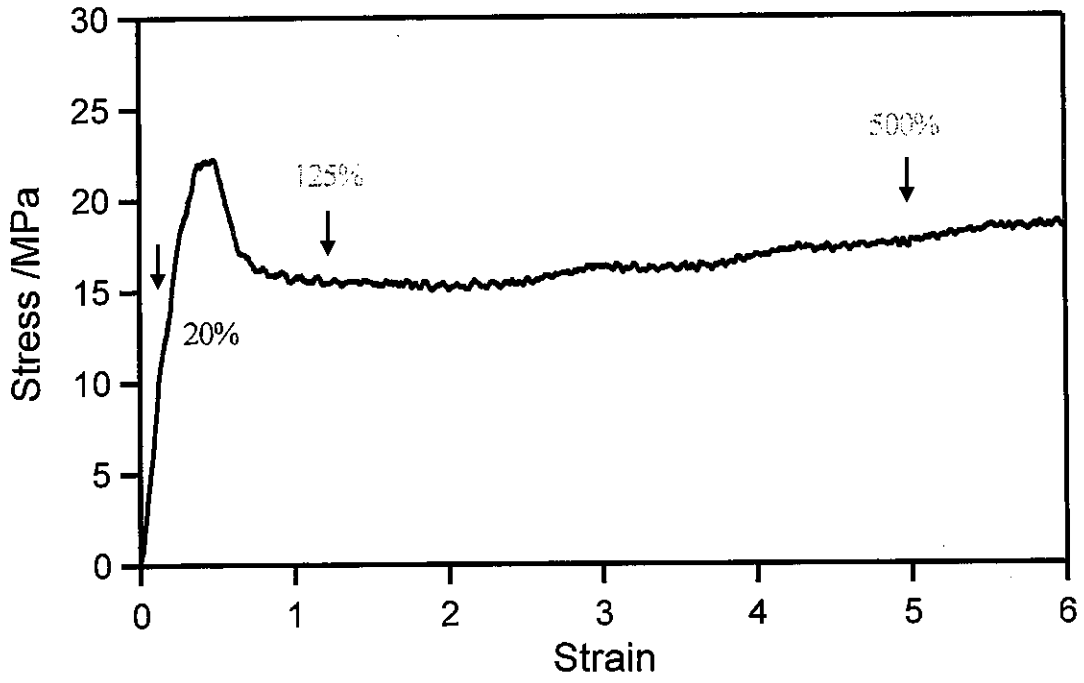


Fig.4-1 Stress-strain curve of iPP.

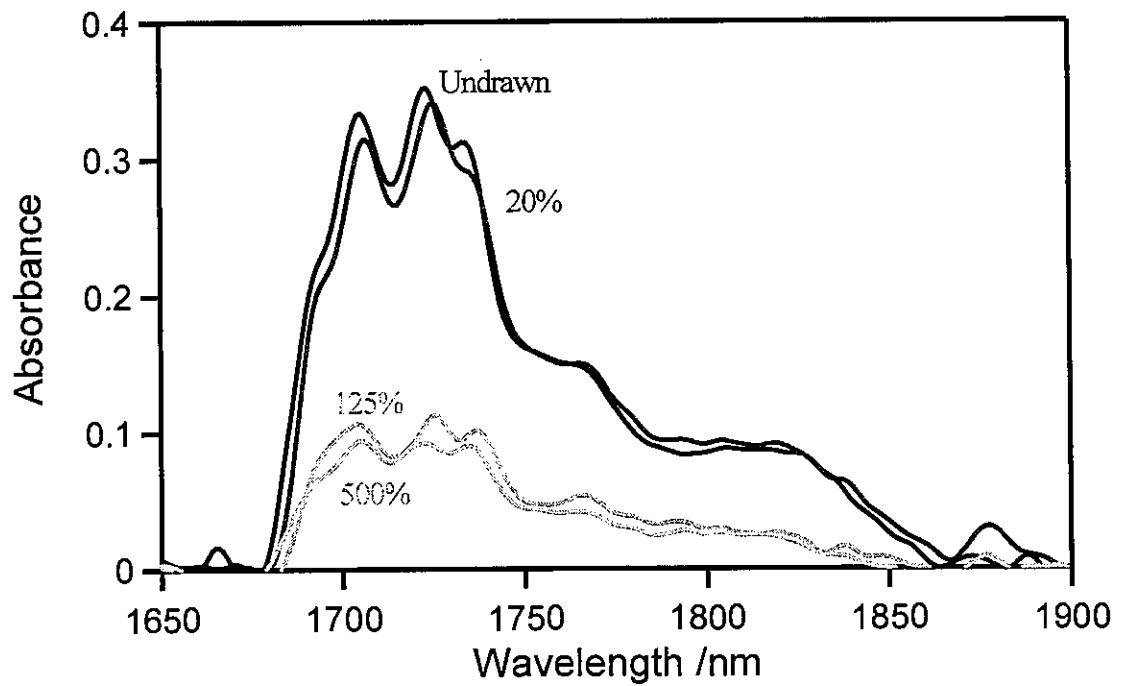


Fig.4-2 NIR spectra for iPP drawn at 20%, 125%, and. 500%.

Table 4-1 Fraction of each NIR peak for drawn IPP samples.

Wavelength /nm	Assignments	Associated Microstructure	Strain / %			
			0	20	125	500
1768	C-H stretching second overtone(CH2)	Amorphous	0.12	0.13	0.15	0.12
1750	C-H stretching second overtone	Crystalline	0.11	0.11	0.06	0.10
1738	C-H stretching second overtone(CH3)		0.16	0.15	0.17	0.18
1723	C-H stretching second overtone(CH2)	Crystalline	0.28	0.29	0.28	0.26
1705	C-H stretching second overtone(CH3)	Crystalline	0.27	0.26	0.26	0.27
1693	C-H stretching second overtone(CH3)		0.06	0.07	0.08	0.07

ポリエチレン

延伸過程中における PE のスペクトル変化を Fig.4-3 に示す。Fig.4-3 より、延伸によって吸収強度が減少していることが分かる。また、HDPE では吸収強度が急激に変化しているが、LLDPE, LDPE では緩やかに減少していることが分かる。HDPE に比べて、LLDPE, LDPE では降伏が非常にブロードであり、ネックも不明瞭である (第 2 章 2.2.3 節参照)。そのことを考えると、HDPE の急激なピーク強度の変化は、ネックによる急激な厚み変化、もしくはネックにともなう構造変化が影響しているものと考えられる。Fig.4-3 からでは、この吸収の変化が厚みによるものか、構造変化によるものかは分からない。そこで、iPP と同様に、この結果を元に各スペクトルをピーク分離し (詳細は第 3 章 3.1.4 参照)、ピーク分離によって得られた 1710, 1728, 1750, 1764nm の 4 つの吸収ピークの面積を全て足し合わせたものを厚み参照として用いることによって、全体の吸収に対する各吸収ピークの割合を算出した。得られた割合をひずみに対してプロットしたものを Fig.4-4 に示す。また、比較のために、応力もあわせて示しておく。

まず、未延伸状態 (ひずみ 0) において、1728nm のピーク割合は HDPE, LLDPE, LDPE の順に低くなっており、これは、1728nm のピークには主として結晶が寄与しているという結果とも矛盾しない。また、非晶領域の寄与が大きいと考えられる 1710nm における吸収強度は、HDPE, LLDPE, LDPE の順に高くなっており、結晶度 (第 3 章 3.1.2 節: Table 3-2 参照) とも整合している。ここで注目すべきは、Fig.4-4(a)より HDPE では 1728nm のピークが応力の平坦部、すなわちネックの発現と共に著しく減少しているのに対して、1710nm のピークはネックの発現と共に著しく増加していることである。また、1750nm のピークも、ネック後に若干増加している。しかし、1764nm のピークは延伸前後においてほとんど変化していない。この延伸によるピーク強度の変化は、昇温過程における挙動と非常に良く類似している。1728nm のピークが主として結晶領域から発現しており、1710, 1750nm のピークが主として非晶領域から発現していることを考えると、延伸による構造変化あるいは構造の破砕によって、HDPE では分子振動の上で非晶とみなされる鎖が増加したことを示している。また、LDPE においても、変化は微

小であるが HDPE と同様に、ネックの発現後に 1728nm のピークが減少し、1710, 1750nm のピークが増加している。これも、HDPE と同様に結晶相の破壊によって、非晶に属する鎖が増えたことを示唆している。変化が微小な理由としては、LDPE ではもともと結晶度が 30%程度しかなく、融点が極めて低いことから、結晶厚が薄く非晶の割合が多いため、結晶の破壊が HDPE に比べてそれほど劇的でなかったものと思われる。一方、LLDPE では、延伸によって、ピーク強度比がほとんど変化しておらず、結晶相の破壊後も分子振動状態としては依然として結晶格子内にある状態と変わっていないことが分かった。

以上の結果を踏まえて延伸過程における内部構造の変化についてラメラクラスター理論¹⁾に基づき以下のように破損機構を考察した。HDPE では、分岐が無いために、結晶格子には分子鎖が理想的に詰まっている。そのために、延伸過程においては結晶からの分子鎖の引き抜きが起こる前に、結晶ラメラクラスターが破壊し、クラスターユニットへの細分化が起こる (Fig.4-5(a)参照)。このラメラクラスターの破壊によって、ユニット側面に振動状態 (運動性) の激しい鎖が降伏破壊以降において急増することになる。LDPE は長鎖分岐が多いため、分岐の無い HDPE よりも結晶相の厚みが著しく薄くなるが、分岐が長いために分岐部分は結晶相からきれいに排除されて、結晶相は HDPE と変わらず、きれいにパッキングしているものと考えられる。そのため、基本的には HDPE と同様なことが起こり、結晶ラメラクラスターの破砕が、結晶鎖の引き抜きよりも優先し (Fig.4-5(b)参照)、降伏後には非晶に属する鎖が急激に増加する。しかし、LLDPE では、主鎖に短鎖分岐を持つために、結晶格子内に短鎖分岐が含まれ、結果として結晶格子内に欠陥 (分岐鎖) が入り込み結晶格子がルーズになる²⁾。そのため、LLDPE では、結晶相の厚みは HDPE と変わらないかも知れないが、結晶欠陥が多く、結晶相の密度は HDPE や LDPE よりも低い。結晶がルーズであるために、LLDPE では延伸に対して結晶内部での鎖の引き抜きや解きほぐれが結晶ラメラの破砕よりも容易であると考えられる。よって、LLDPE では、HDPE や LDPE と異なり、ネック後の比較的高いひずみにおいても、内部の欠陥は広がっているがものの、全体としては比較的大きな結晶ユニットが存

在しており，鎖の引き抜きや解きほぐれによって緩やかに非晶鎖が増加すると考えられる (Fig.4-5(c)参照)．結果として，分子鎖の振動状態は延伸によって劇的には変化しなかったものと思われる．

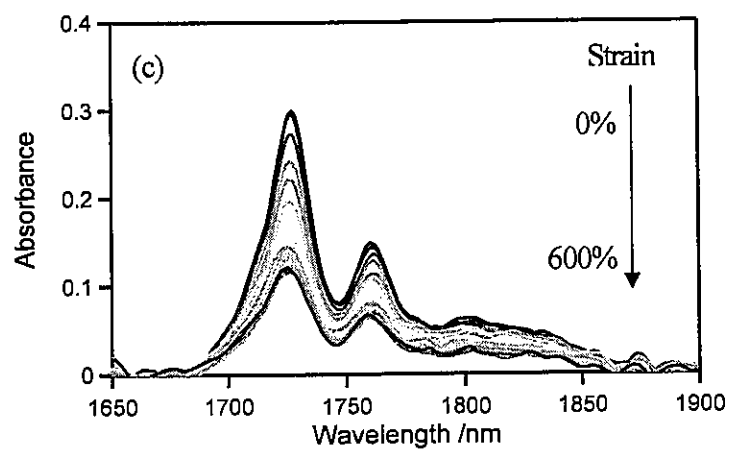
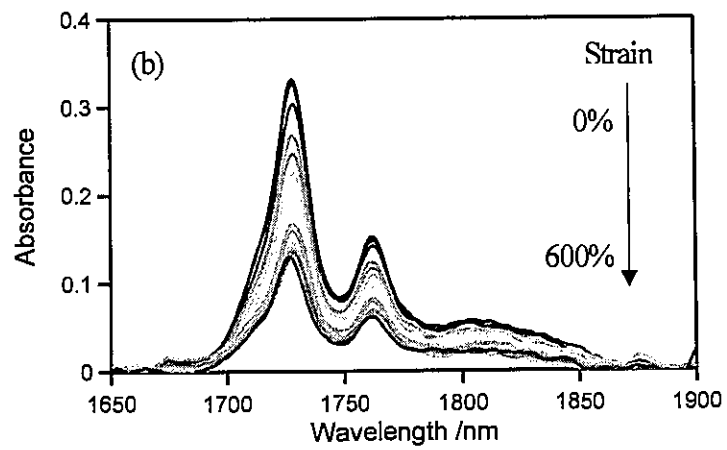
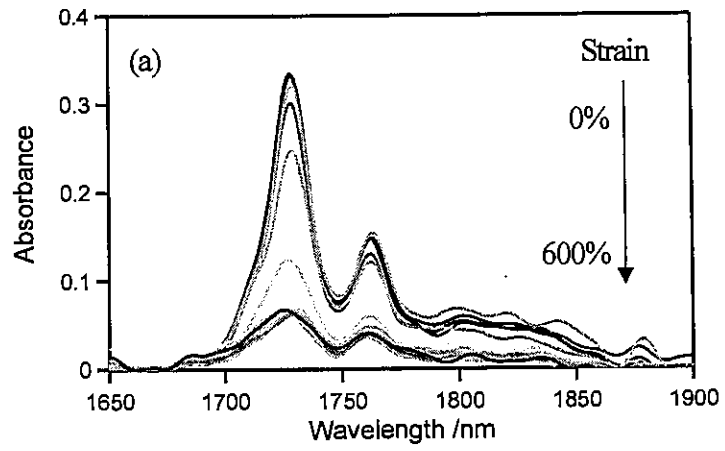


Fig.4-3 NIR spectrum for (a)HDPE, (b)LLDPE and (c)LDPE under uniaxially stretching.

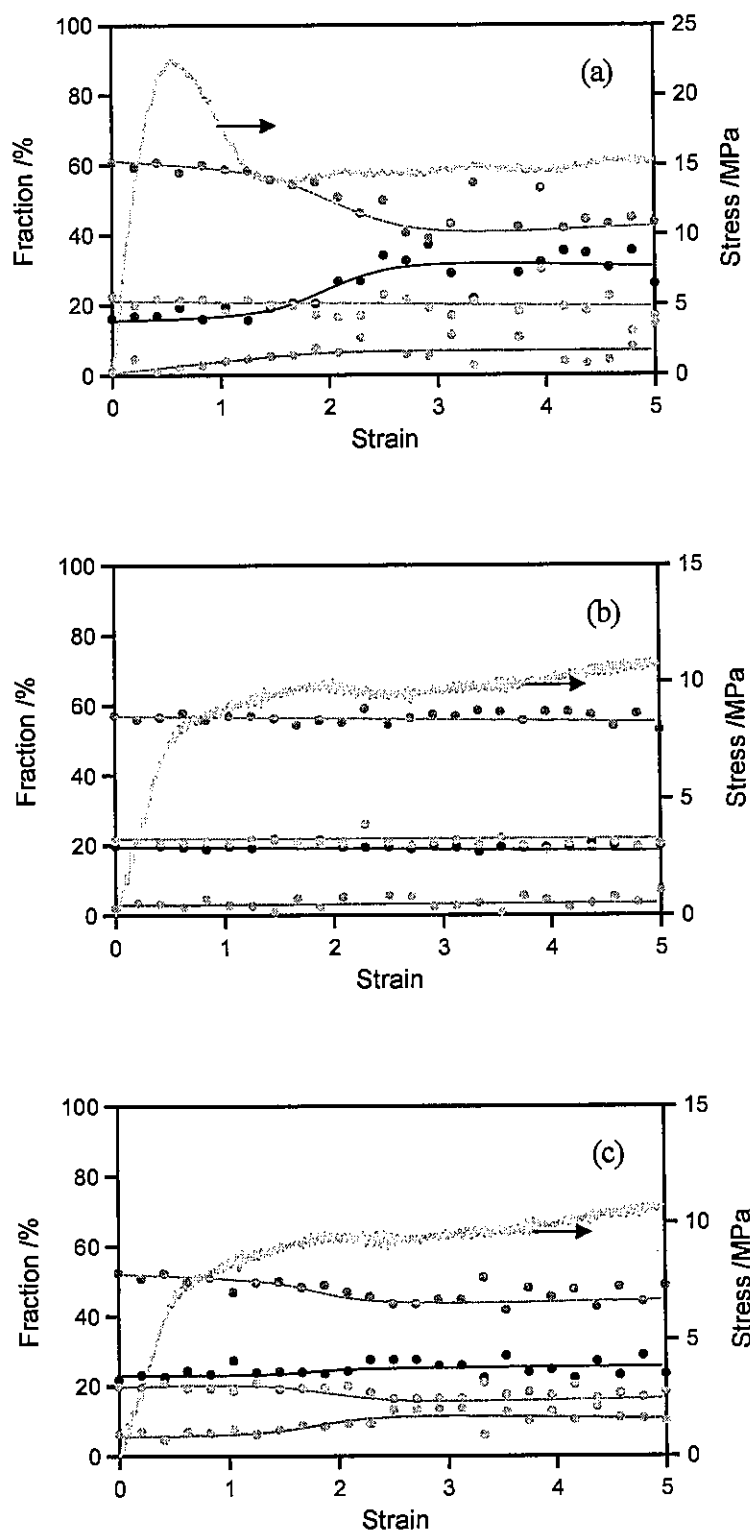


Fig.4-4 Strain dependence of fraction of NIR peaks at 1710(●), 1728(●), 1750(⊙), and 1764(⊙)nm. for (a)HDPE, (b)LLDPE and (c)LDPE under uniaxially stretching.

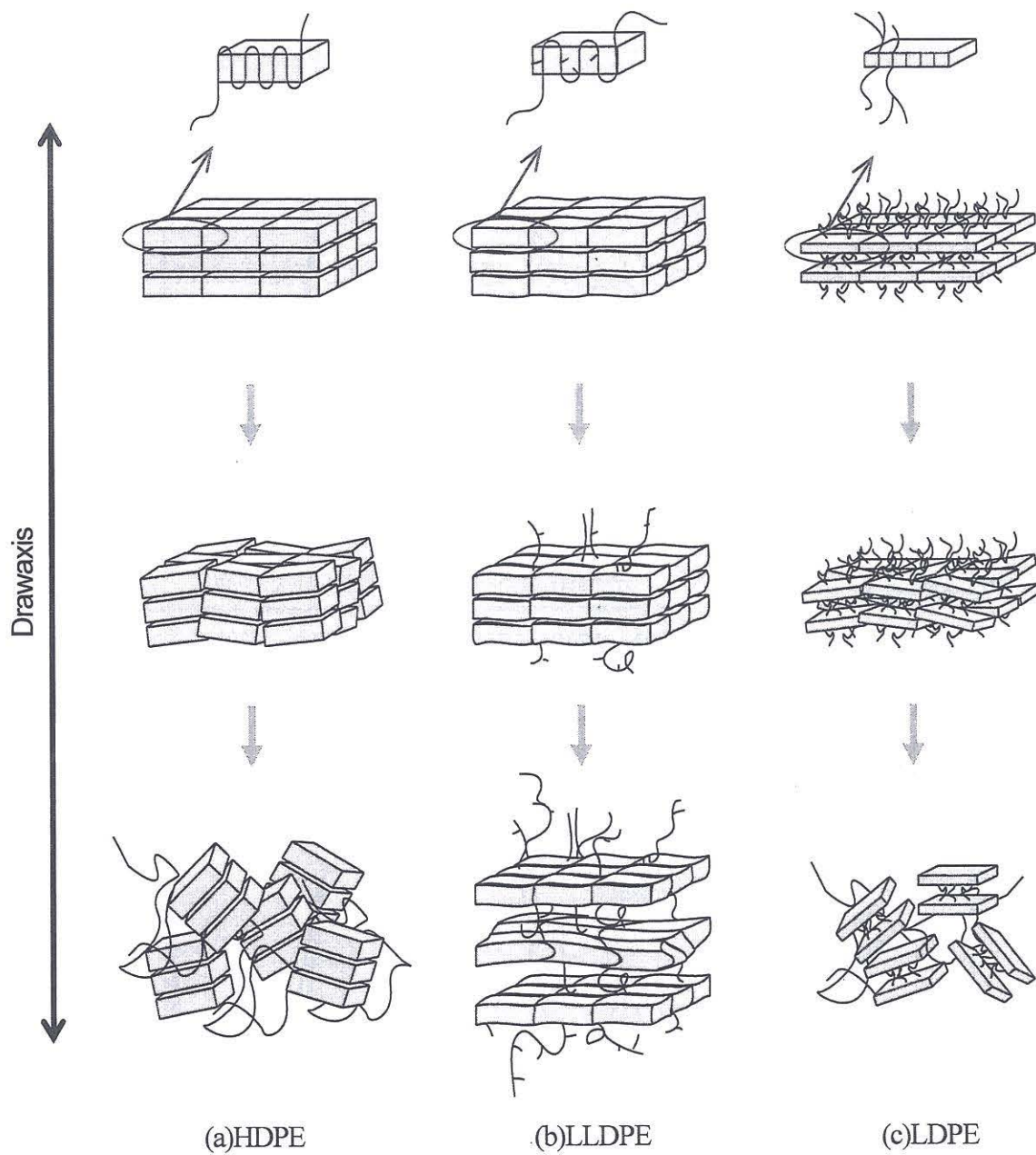


Fig.4-5 Schematic illustration for failure process models under uniaxially stretching of (a)HDPE, (b)LLDPE and (c)LDPE.

分子配向性の評価

ポリプロピレン

前節と同様に、iPP は吸収ピークが多く、延伸に伴うノイズの増大によって吸収ピークが埋もれてしまい、in-situ での測定がうまく行えなかった。そこで、あらかじめひずみ 500%まで延伸させた試料に対して積算を 32 回かけることでスペクトルを測定した。各ひずみにおけるスペクトルを未延伸時のスペクトルとあわせて Fig.4-6 に示す。

Fig.4-6 より、未延伸時のスペクトルでは、延伸方向に対して並行および垂直に偏光させたスペクトル共に、同様の吸収強度を保持しており、未延伸状態においてはこの試料が無配向であることが分かる。一方、500%延伸後は、ネックの発現によって 1720nm 付近の吸光度が著しく減少していることが分かる。この領域には CH₂ の伸縮振動が発現するため、この領域において延伸軸に対して垂直方向では吸収強度を保持しており、並行方向で吸収が減少していることから、分子鎖は延伸軸方向に配向していることが分かる。また、CH₃ の伸縮振動が現れる 1693, 1738, 1768nm での吸収は、延伸軸方向に対して並行および垂直に偏光した場合のどちらも吸収強度を保持しており、メチル基は配向にあまり関与していないことが分かった。しかし、iPP の 500%延伸後のスペクトルでは、ノイズが大きいためピークの正確な判別ができず、具体的な配向関数を算出することはできなかった。

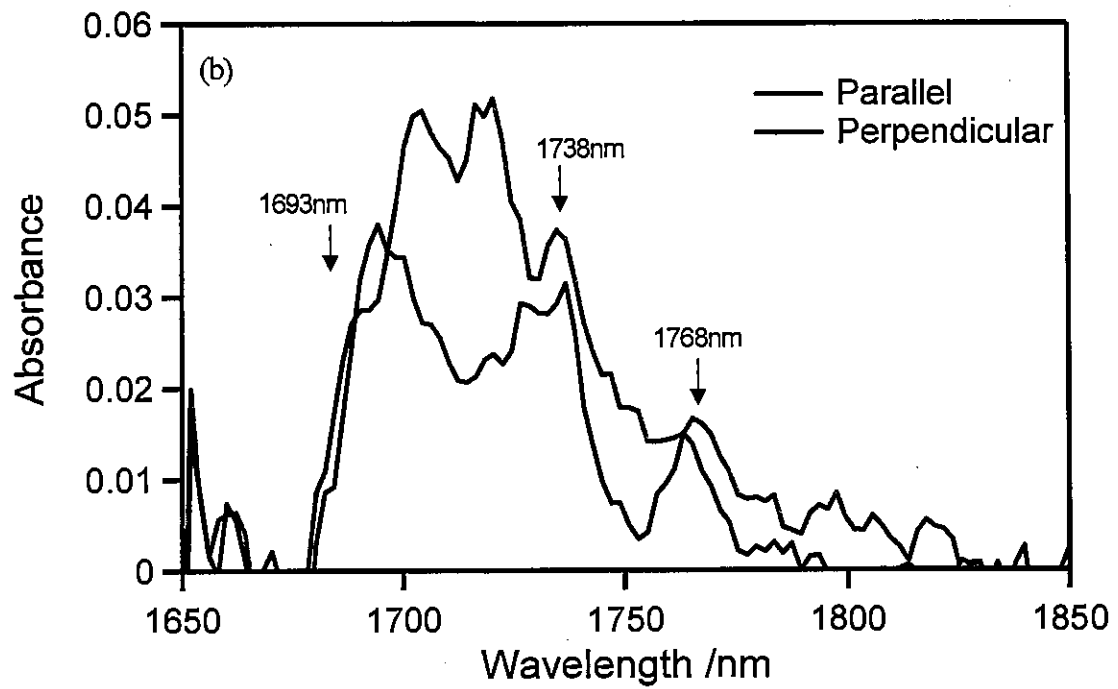
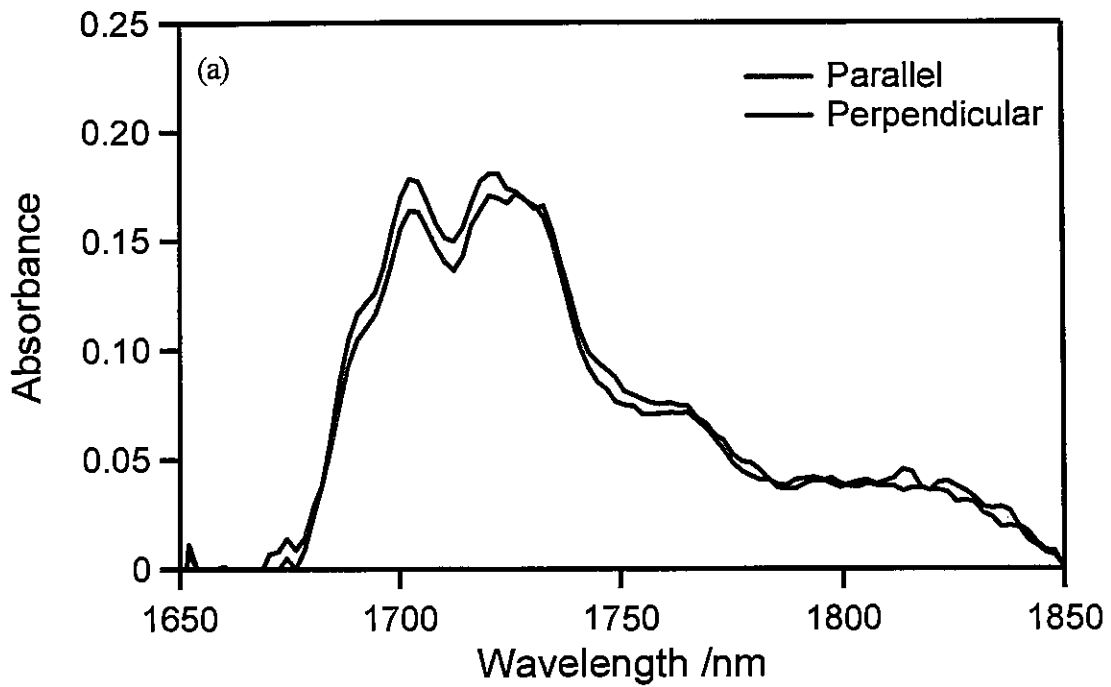


Fig.4-6 Polarized NIR spectra for (a)undrawn and (b)drawn iPP. The black line denotes the spectrum in the polarized parallel to the stretching one. The red line denotes the spectrum in the polarized perpendicular to the stretching one.

ポリエチレン

未延伸状態および、500%延伸時における PE 試料のベースライン補正後の偏光スペクトルを Fig.4-6 に示す。Fig.4-6 より、未延伸状態においては、延伸軸に対して並行および垂直に偏光させたスペクトルの吸収強度が等しく、これらの試料が未延伸状態において無配向状態であることがわかる。そして、500%延伸後のスペクトルでは、どの試料においても延伸軸方向に対して垂直に偏光させたスペクトルでは吸収強度を保っているのに対して、並行方向に偏光させたスペクトルの吸収強度は著しく減少している。また、LDPE, LLDPE, HDPE の順に 500%延伸時のスペクトルのノイズが高くなっており、結晶性の増加とともに降伏以降での近赤外散乱が起りやすくなることを暗示している。1728, 1764nm のピークが共に主鎖の主軸に対して垂直な電気ベクトルを持つ CH₂ 中の CH 伸縮振動第一倍音であることを考えると、この結果は主鎖が延伸方向に配向したことを示唆している。このピークの高さを求めることによって、延伸過程中的各ひずみにおける配向関数を算出した。配向関数をひずみに対してプロットしたものを Fig.4-7 に示す。また、比較のために、各ひずみにおける応力の値もあわせて示しておく。

HDPE では、第二降伏点まで配向関数がゼロ付近を推移し、第二降伏地点、すなわちネックの発現と共に配向関数が急激に増加している。そして、ネックの発現後に配向関数は 0.7 付近で一定値を取ることが分かる。一方、LLDPE, LDPE では第一降伏前の弾性領域においては HDPE と同様に配向関数がゼロ付近で変化せず、第一降伏を超えると配向関数は緩やかに増加していく。そして、ネックの発現後は 0.7 付近に向かって漸近していく。また、全ての試料で、結晶が主に寄与している 1728nm のバンドにおける配向関数と、結晶や非晶といった構造とは直接関与していない 1764nm のバンドにおける配向関数は一致している。

NIR を用いた PE の配向に関する報告は未だにない。そこで、NIR より求めた配向関数と、以前から検討されている IR による配向関数の結果との比較を行った。C-H 伸縮振動の吸収はそのピーク強度が強すぎるために、測定できない。そこで、一般的に PE の配向関数を求める際には 13889nm (720cm⁻¹) および 13699nm (730cm⁻¹) のバンドが使

用されている。Krimm らによってこの2つのバンドは共に CH の横揺れ振動であると帰属されている⁹⁾。また、Stein らの研究によれば、13699nm (730cm⁻¹) のバンドは結晶バンドであり、斜方晶形を組む n-パラフィン系の結晶では、このバンドの電気ベクトルは a 軸方向に一致する。結果として、13699nm (730cm⁻¹) のバンドの二色比 D₁₃₆₉₉ と結晶の a 軸の伸長方向に関する配向関数 F_a との間には、次の関係が成立する⁷⁾。

$$F_a = \frac{3}{2} \left(\frac{1}{1 + 2D_{13699}} \right) - \frac{1}{2} \quad (4-1)$$

13889nm (720cm⁻¹) バンドは、結晶および非晶の両相からの寄与があるが、n-パラフィン系の斜方晶結晶では結晶の b 軸平行な電気ベクトルを有する。Snyder によれば、非晶成分は連続した4つ以上のトランス結合に連携しており、主軸に垂直な遷移モーメントを持っている⁸⁾。このバンドがほとんど結晶の寄与からなると仮定すると、F_aの時と同様に13889nm (720cm⁻¹) のバンドの二色比 D より、結晶 b 軸の伸長方向に関する配向関数 F_b を求めることができる。

$$F_b = \frac{3}{2} \left(\frac{1}{1 + 2D_{13889}} \right) - \frac{1}{2} \quad (4-2)$$

PE の結晶系が斜方晶であることを考えると、結晶 c 軸に関する配向関数 F_c は F_a, F_b と Eq.4-3 の関係を持つため、F_a, F_b より算出することができる。

$$F_a + F_b + F_c = 1 \quad (4-3)$$

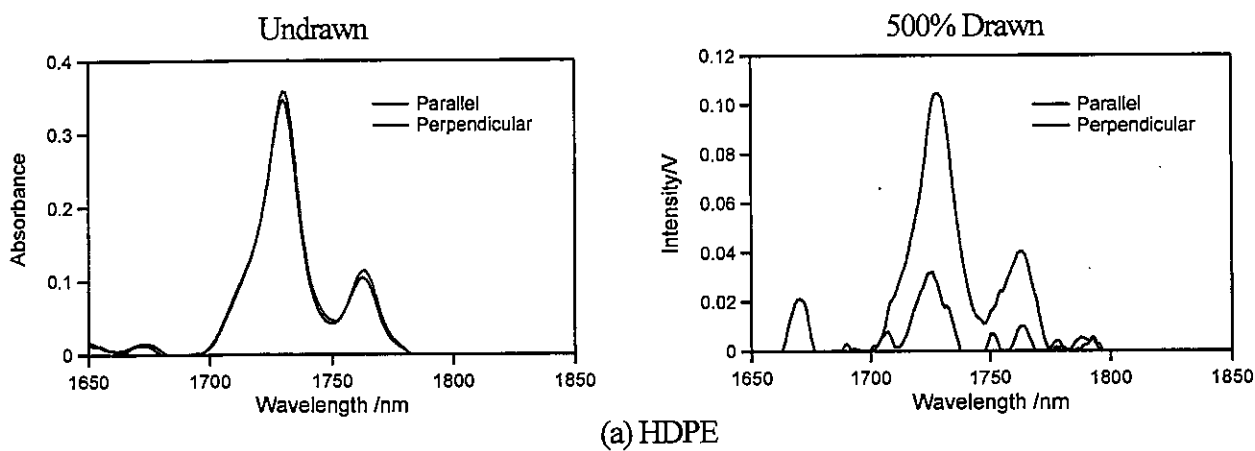
本研究では、フーリエ変換赤外分光装置(ORIEL INSTRUMENTU 社製 MIR8000)に小型引張試験機を組み込むことによって、延伸過程における IR スペクトルの in-situ 測定を行った。偏光子を延伸方向に対して平行、垂直に回転させることによって、延伸過程で平行、垂直方向の偏光スペクトルを順次測定した。測定した IR スペクトルより、

13889nm (720cm^{-1}) および 13699nm (730cm^{-1}) における吸収強度をベースライン補正後の高さより求め、Eqs.4-1 から 4-3 にしたがって結晶 a , b , c 軸の配向関数を算出した。測定に使用した試料は、厚み $30\mu\text{m}$ のフィルムである。配向関数を応力と共にひずみに対してプロットしたものを Fig.4-8 に示す。

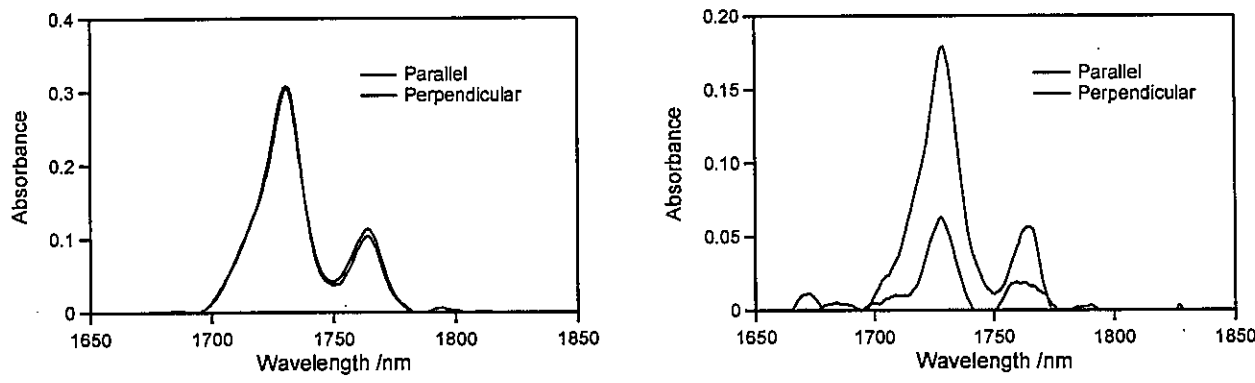
Fig.4-8 より、ネック後の結晶 c 軸の配向関数の値は、全ての試料で NIR による配向関数とよく一致した。HDPE では結晶 c 軸の配向関数は NIR と同様に第二降伏点終了後のネック発現までは初期状態からほとんど変化しない。その後、ネックの発現と共に配向関数は急激に増加し、0.7 付近で再び一定値を保つ。一方、LLDPE, LDPE においては、NIR によって求めた配向関数とは異なり、結晶 c 軸の配向関数は延伸の開始と同時に上昇し始め、低ひずみ領域での配向関数の停滞は観察されない。これは、本来結晶領域と非晶領域の寄与を持つ 13889nm (720cm^{-1}) のバンドを、全て斜方晶系の結晶と仮定して配向関数を算出したために、結晶性が低く非晶度が高い LLDPE, LDPE では低ひずみ領域において配向関数が真の値よりも高く見積もられてしまったものと考えられる。また、高ひずみ領域においては、PE では延伸によって非晶鎖も延伸方向に配向し、分子鎖がときほぐれた後に繊維構造として再結晶化すると考えられ、 13889nm (720cm^{-1}) のバンドが完全に結晶より発現すると仮定した方法で、正しく配向関数を見積もることができたものと考えられる。以上より NIR を用いた方法で、配向関数は正しく算出できていると考えられる。したがって、今まで $30\mu\text{m}$ という薄膜でしか測定することができなかった配向関数を、NIR を用いることによって $500\mu\text{m}$ という厚みのあるシートに対してでも評価することができた。

以上の結果より、低ひずみにおける配向関数がほとんど変化しない領域 I、配向関数が急激に上昇していく領域 II、その後配向関数が一定値を保つ領域 III の 3 領域にわけ、各領域に対する構造変化について考察した。まず、延伸初期の弾性領域においては、球晶のアフィンの変形が起こる¹⁰⁻¹²⁾。球晶内部では、ラメラが放射状に存在しており、この球晶のアフィン変形によって、この領域ではラメラが延伸軸方向に配向し、ラメラの配向によって分子鎖が負の方向へ配向することになる⁶⁻⁸⁾。この領域では配向関数がゼ

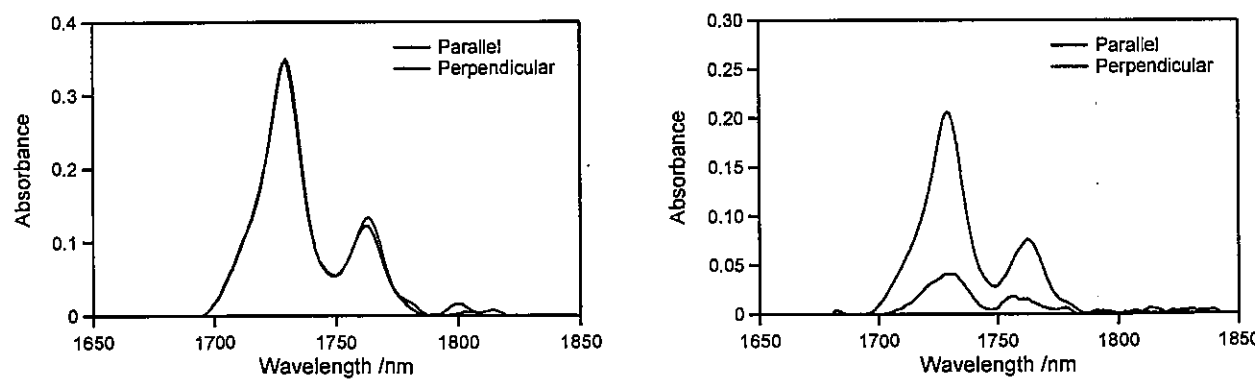
ロ付近を推移しており、非晶の配向と結晶鎖の負の配向が共存しているものと考えられる。HDPEにおいて、領域Ⅰが第二降伏点終了まで続くのは、球晶の完全性が高いためであると考えられる。一方、結晶性の低いLLDPE, LDPEでは、この領域が第一降伏点までと短く、これは、結晶性が低いために球晶の完全性が低く、ラメラの配向と共に微結晶も延伸方向へ配向するために短くなっているものと考えられる。降伏点を越えると、球晶構造が破壊され、HDPE, LDPEでは、4.1節で考察したように、ラメラクラスターユニットへの破碎が起こるのに対して、結晶への鎖の充填がルーズなLLDPEでは、ラメラ厚自体はHDPEと同程度あるので、ある程度の大きさを持ったラメラクラスターへと破碎する。その後、領域Ⅱにおいて全ての試料において分子鎖の急激な配向が起こっており、ここでは破壊された後のラメラクラスターユニットおよびラメラクラスターが延伸軸方向へ回転しながら配向すると考えられ、その結果配向関数が急激に増加しているものと理解できる。その後、領域Ⅲにおいて、配向し終わったラメラクラスターユニットおよびラメラクラスターから分子鎖が引き出されていき、最終的に繊維構造へと変化していく。この領域では、すでにクラスターの回転によって、配向している分子鎖が、さらに延伸軸方向へと引き出されていくために、配向関数はあまり変化しなかったものと考えられる。また、LLDPE, LDPEでは結晶度が低いため、非晶鎖が延伸初期から多く存在しているので、非晶鎖の延伸軸方向への配向が初期段階から起こり、配向関数の変化がHDPEに比べるとブロードになっているものと考えられる。



(a) HDPE



(b) LLDPE



(c) LDPE

Fig.4-6 Polarized NIR spectra for undrawn and drawn PE samples ; (a) HDPE, (b) LLDPE and (c) LDPE. The black line denotes the spectrum in the polarized parallel to the stretching one. The red line denotes the spectrum in the polarized perpendicular to the stretching one.

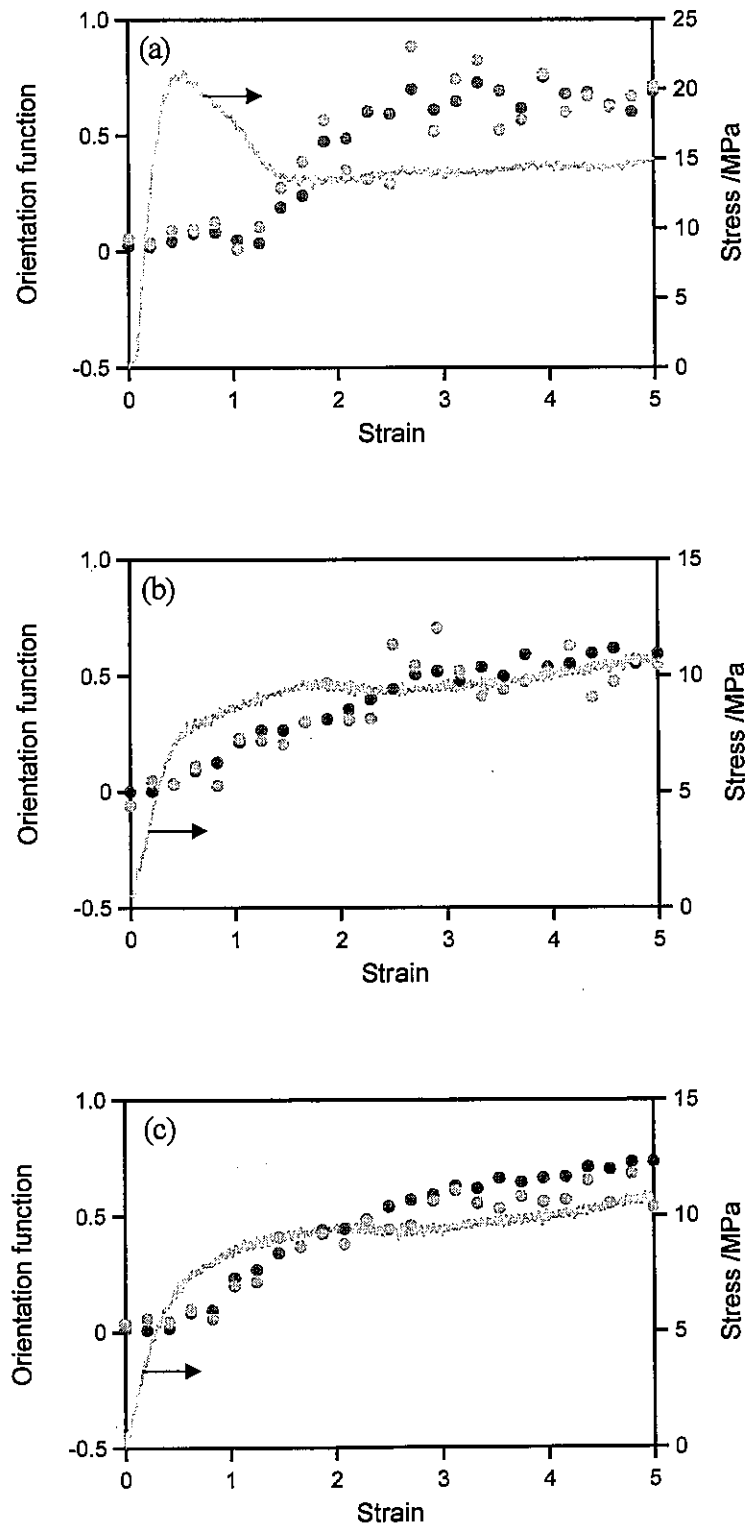


Fig.4-7 Strain dependence of stress and orientation functions at 1728(●) and 1764(⊙)nm NIR bands for (a)HDPE, (b)LLDPE and (c)LDPE.

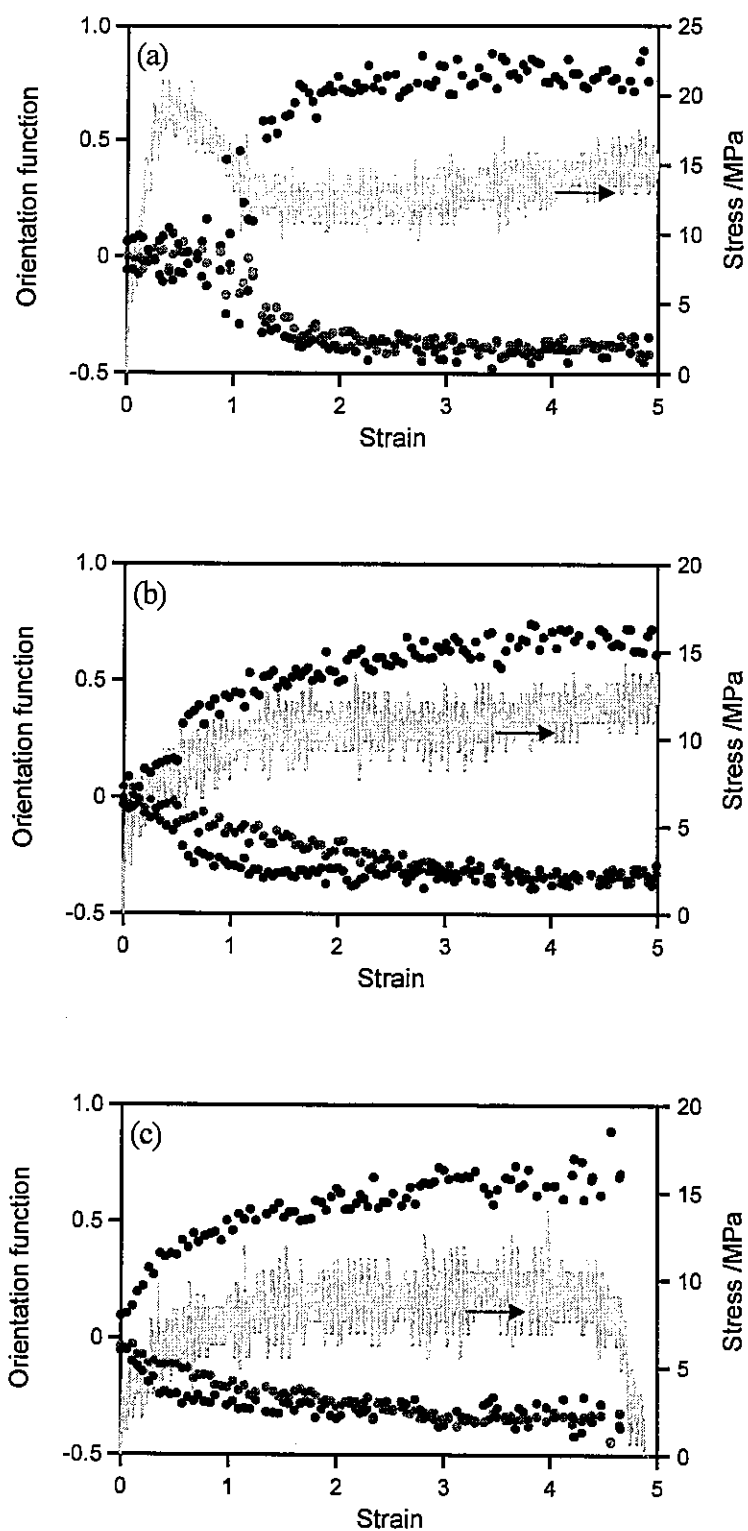


Fig.4-7 Strain dependence of stress and orientation functions of Fa(●), Fb(●) and Fc(●) measured by IR spectroscopy for (a)HDPE, (b)LLDPE and (c)LDPE.

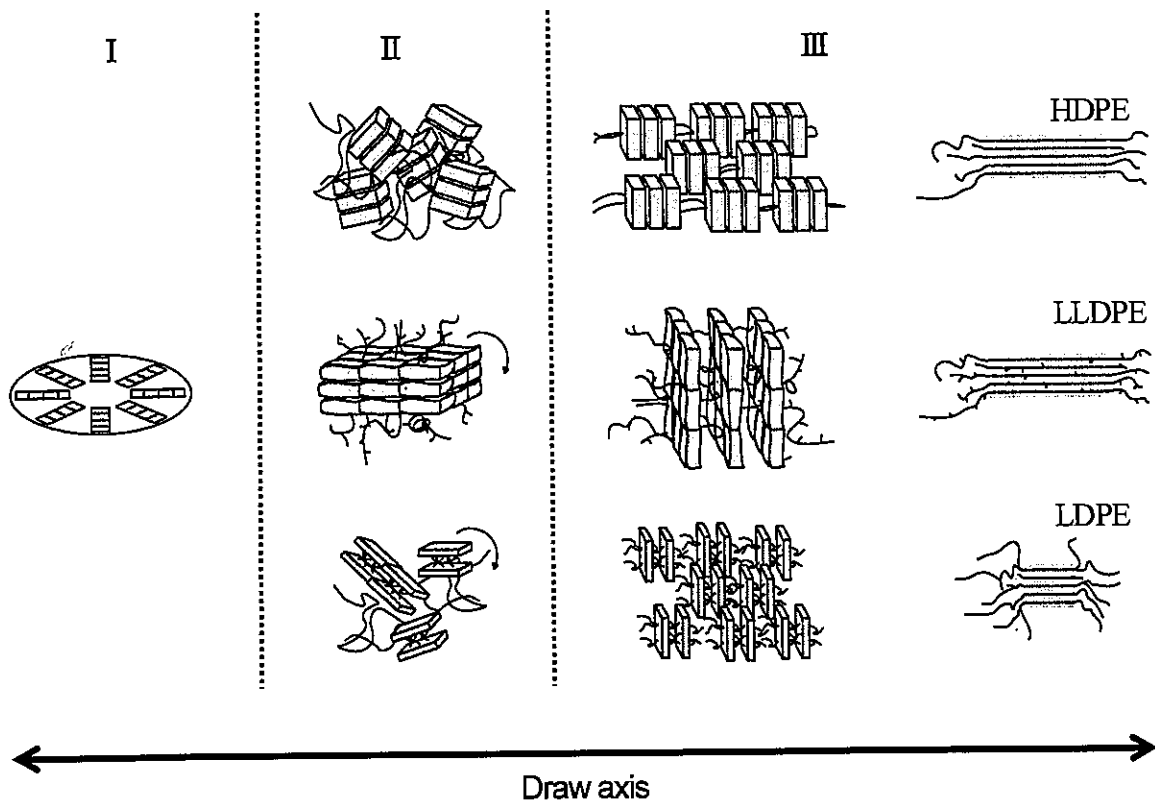
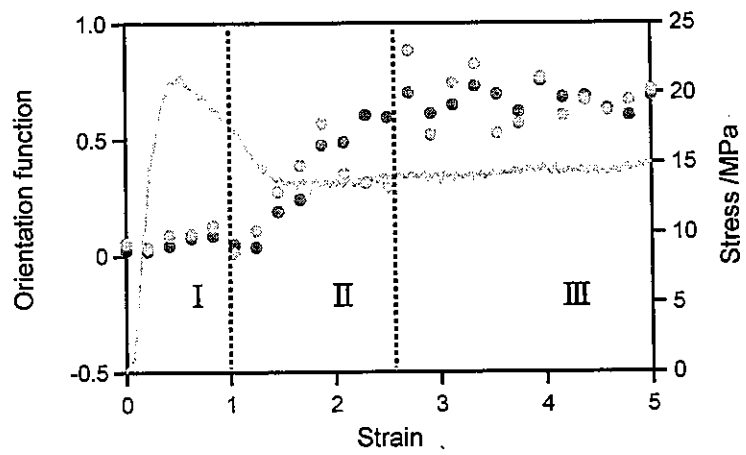


Fig.4-8 Schematic illustration for chain orientation process models under uniaxially stretching of (a)HDPE, (b)LLDPE and (c)LDPE.

高次構造の評価

延伸済み試料に対する高次構造の評価

近赤外散乱測定および可視光散乱測定によって、高次構造を評価した。はじめに、Rayleigh-Gans 散乱を仮定し、iPP の近赤外および SLAS によって得られた散乱強度を、散乱ベクトルに対して Fig.4-9 にプロットした。散乱角度を θ としたときの散乱ベクトル q は、次式のように表される。

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (4-4)$$

ここで、 λ は入射光の波長であり、Rayleigh-Gans 散乱が成立している場合、散乱強度は散乱ベクトル q に対して変化し、波長には依存しない^{13,14)}。

Fig.4-9 より、広角側では、近赤外光散乱および SALS の結果は一致するが、小角側においては大きく異なり、波長が大きくなるにつれて散乱強度が強くなっていることが分かる。特に未延伸領域 (1) および、完全ネック領域 (4) においては近赤外光散乱と SALS は比較的広範囲で一致するが、シェアバンド領域 (2) およびネック部位 (3) では、SALS と近赤外光散乱はほとんど一致しない。これは、小角側において、Rayleigh-Gans 散乱は当てはまらない別の散乱が起きていることを示唆している。また、ネック部位 (3) のみ他の領域と比較して散乱プロファイルの形状が非常にブロードになっており、この領域において大きな構造変化が起こっていることを暗示している。

HDPE も同様に、近赤外および SLAS によって得られた散乱強度を、散乱ベクトルに対して Fig.4-10 にプロットした。HDPE ではシェアバンドが明確に確認できなかったため、領域 1, 3, 4 で測定を行った。HDPE も iPP と同様に、未延伸領域では近赤外光散乱および SALS の結果は広角側において一部一致するが、小角側では全く一致しない。また、HDPE では、iPP よりも小角側の立ち上がりが大きくなっており、散乱体が多く存在することを示している。Fig.4-10(b), (c)より、ネック部位 (3) および完全ネック領域 (4) では SALS では散乱が強すぎるため、測定がうまく行えていないことが分かる。

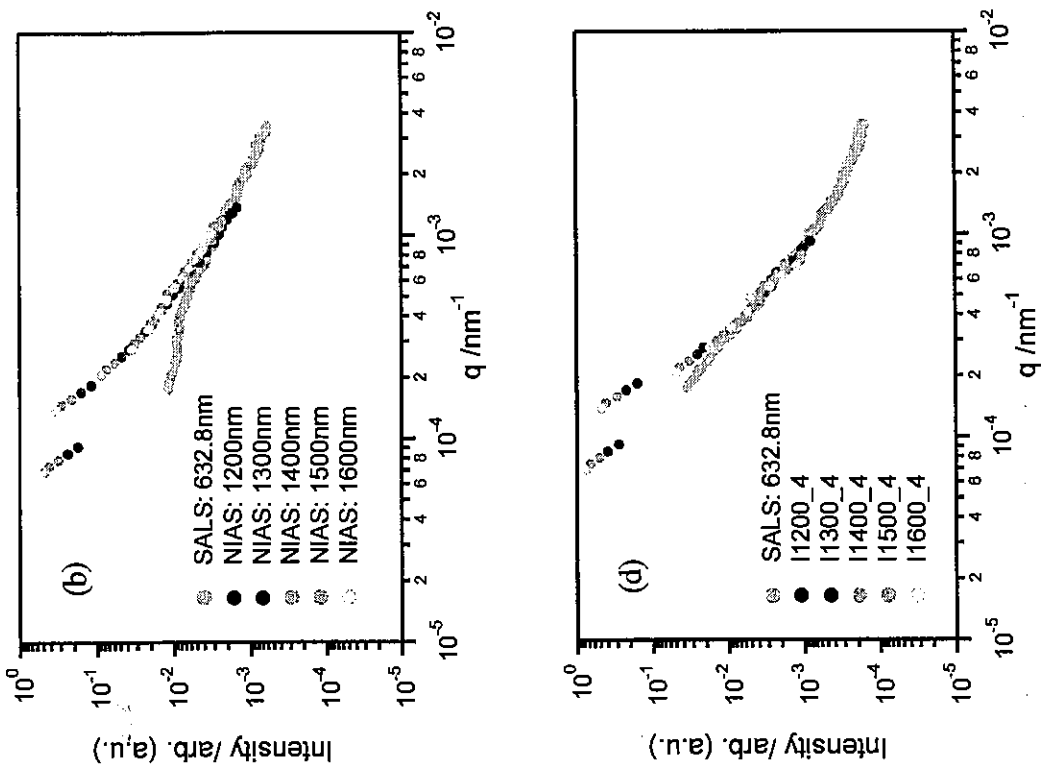


Fig.4-9 Scattering profile of iPP measured at (a) region 1, (b) region 2, (c) region 3 and (d) region 4.

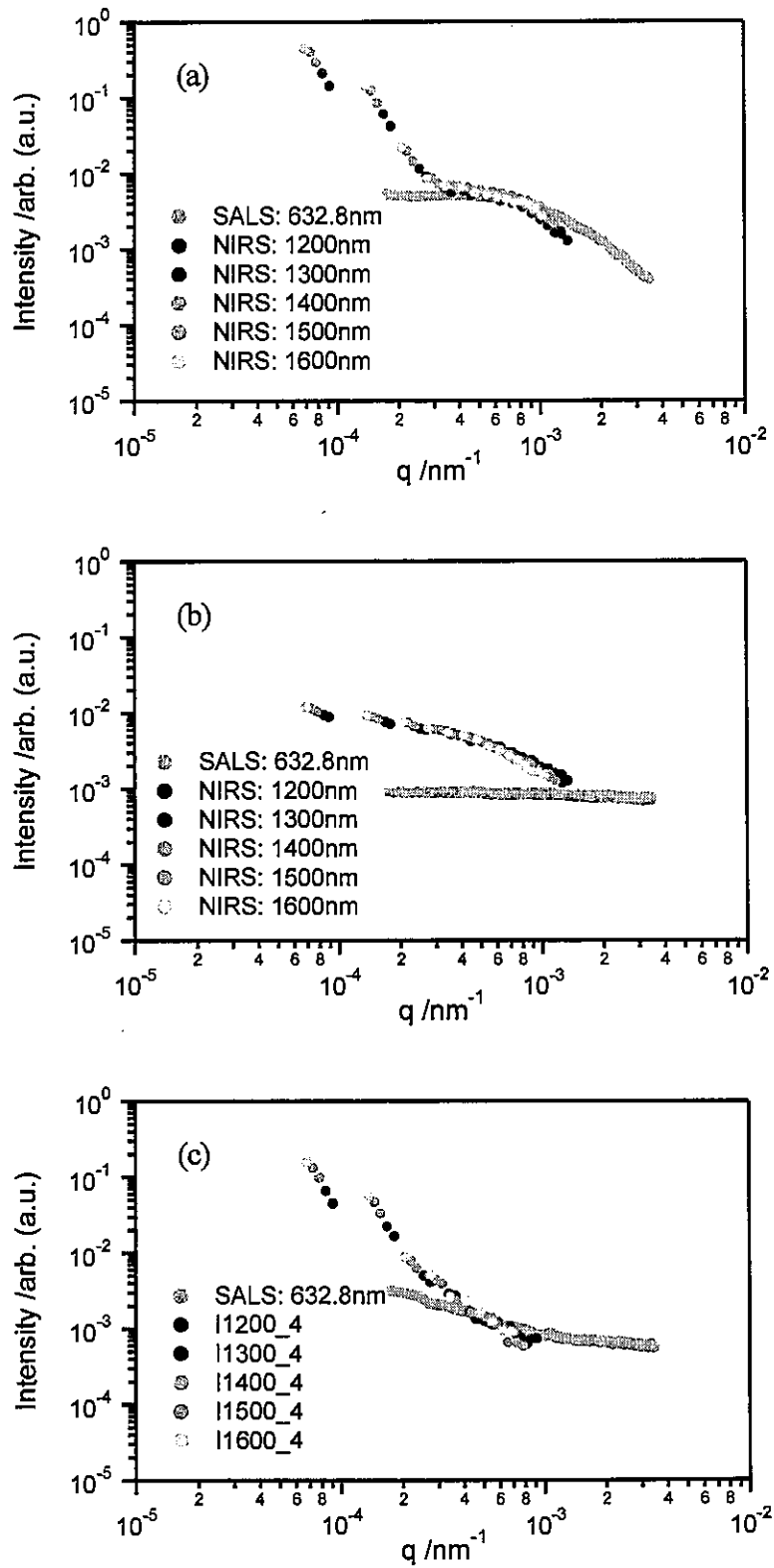


Fig.4-10 Scattering profile of HDPE measured at (a) region 1, (b) region3 and (c) region4

一方、近赤外散乱では、この領域においても十分に測定が可能であった。このことから、近赤外光は可視光線に比べると光透過性が高く、近赤外散乱測定が白濁の激しい試料において有効な測定方法となり得ることが分かった。また、HDPEでもネック部位(3)のみ散乱強度がブロードになっており、この領域において高次構造が急激に変化していることが伺える。

以上の結果から、近赤外散乱測定では小角側において Rayleigh-Gans 散乱ではなく、Mie 散乱が起こっていると仮定し、散乱光強度を散乱角度 θ に対してプロットした。代表して、iPP および HDPE の領域 1 における散乱角度 θ に対する散乱光強度の変化を Fig.4-11 に例示する。Fig.4-11 より、iPP では各波長での角度依存性が一致し、これは Mie 散乱の特徴である。しかし、HDPE では、 3° までは一貫するものの、それよりも広角側では全く一致しない。Fig.4-10 の結果を合わせて考えると、HDPE では Mie 散乱のみならず、多重の散乱が起こっていると考えられ、今後さらに詳細な検討を行っていく必要がある。

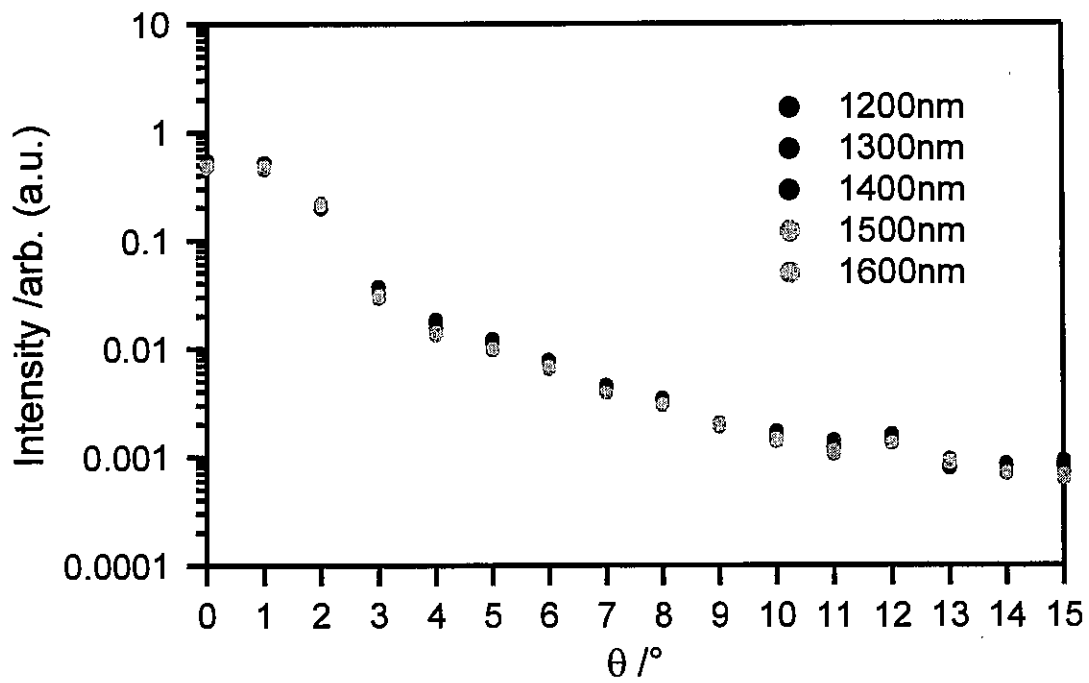
Mie 散乱では、入射光強度 I_0 の非偏光光線による粒子からの角度 θ 、距離 R における散乱光強度 I は次式で表される¹⁴⁾。

$$I(\theta) = \frac{I_0 \lambda^2 (i_1 + i_2)}{8\pi^2 R^2} \quad (4-5)$$

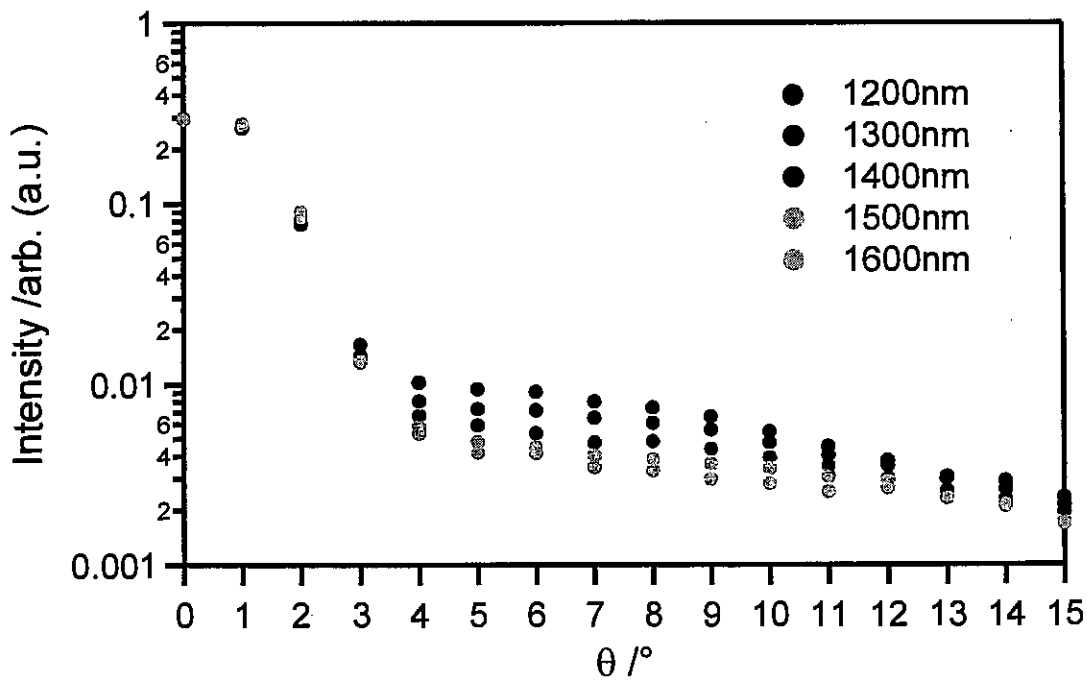
ここで、 i_1 および i_2 はそれぞれ垂直方向および並行方向の偏光散乱光に対するMieの強度パラメータである。Mieの強度パラメータは散乱体とその周囲との相対屈折率 n 、粒径パラメータ α および θ の関数である。粒径パラメータ α はEq.4-6で表される。

$$\alpha = \frac{\pi d}{\lambda} \quad (4-6)$$

ここで、 d は散乱体の直径である。Mieの強度パラメータはLegendre多項式、Bessel関数を含む複雑な無限級数で定義されている。本研究では、iPPに対して、実験より得られた



(a) iPP



(b) HDPE

Fig.4-11 Angle dependence of scattering intensity for iPP and HDPE measured at region 1.

散乱光強度を用いてEq.4-5からMieの強度パラメータを求め、Philip Laven によるMiePlot v3.4.16¹⁵⁾によって得られたプログラムによるフィッティングを行った。強度パラメータの算出には、入射光強度が一番強く、測定が良好であった波長1500nmの結果を代表して使用した。Fig.4-12にiPPの領域1におけるMieの散乱強度を理論値と共に示す。ここで、相対屈折率 n は、結晶相の密度 $\rho_c=936\text{ kg/m}^3$ とメソフェーズ相の密度 $\rho_{\text{meso}}=916\text{ kg/m}^3$ の比¹⁶⁾、1.022を使用した。

Fig.4-12 より、小角側においては、実験値と理論値は比較的良く一致するが、広角側においては全く一致しなかった。また、このときの散乱体は直径 $15\mu\text{m}$ と見積もられた。光学顕微鏡による観察において、それほど大きな構造体は観察されず、未延伸のシートであることを考えても、最も大きな散乱体は球晶が妥当だと考えられる。これは、Mie散乱がある空間中に充填された球体からの散乱を仮定しているのに対して、実際のシートでは、球晶がぶつかり合いながら試料全体に充填されていることや、相対屈折率として結晶相とメソフェーズ相の密度の比を用いたが、実際には球晶同士がぶつかっているために屈折率はもっと低いと考えられることなどから、通常Mie散乱理論の適用では実験値と一致しなかったものと考えられる。しかし、Fig.4-11の結果、iPPではMie散乱が起こっていることを強く示唆している。これを確かめるために、メソフェーズ中に球晶が浮かんでいる孤立球晶サンプルを作成し、近赤外散乱測定を行った。Fig.4-13に測定試料の偏光顕微鏡写真を示す。Fig.4-13より、若干重なっているところもあるが、多くの球晶は孤立して球状のまま分散している。この試料に対して、近赤外散乱測定を行った結果を、Mie散乱の理論値と共にFig.4-14に示す。また、ここでも相対屈折率は結晶相とメソフェーズ相の密度の比を使用した。Fig.4-14より、実験値と理論値は良く一致した。このときの散乱体の平均直径は $250\mu\text{m}$ であり、分散は $N=50$ に対して標準偏差20%の正規分布とした。Fig.4-13より、確認できる球晶の直径を測定したところ、約 $260\mu\text{m}$ のものが最も多く、最小は $47\mu\text{m}$ 、最大は $280\mu\text{m}$ となり、孤立球晶サンプルについては、偏光顕微鏡観察より得られた球晶サイズとMie散乱理論より得られた散乱体の直径は良く一致している。なお、球晶がぶつかっているものに関しては数に入れていない。した

がって、近赤外散乱を用いて Mie 散乱による散乱を観測することができることが認められた。また、孤立球晶より得られた散乱曲線と、未延伸領域における通常シートから得られた散乱曲線の形状はよく似ており、Fig.4-12 では、球晶がぶつかり数個凝集した状態を一つの散乱体として散乱が発現しているのではないかと考えられる。

以上より、近赤外散乱では、SALS では直接観測できないより大きな構造体が観察できることがわかった。本研究のように、散乱体が凝集しているような系においては、より定量的に解析するためには、理論を拡張していく必要があるが、近赤外散乱測定は、多成分系で相分離を起こしている系のドメインサイズ測定などにも応用できるものと期待される。

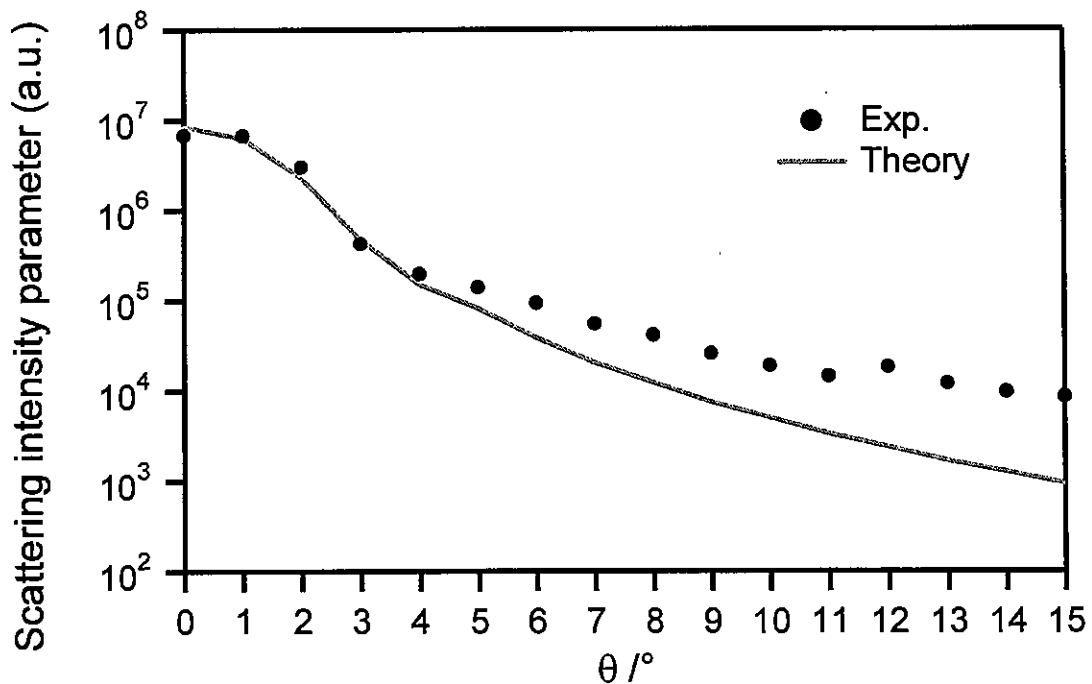


Fig.4-12 Scattering angle dependence of Mie scattering intensity parameter for iPP measured at region 1.

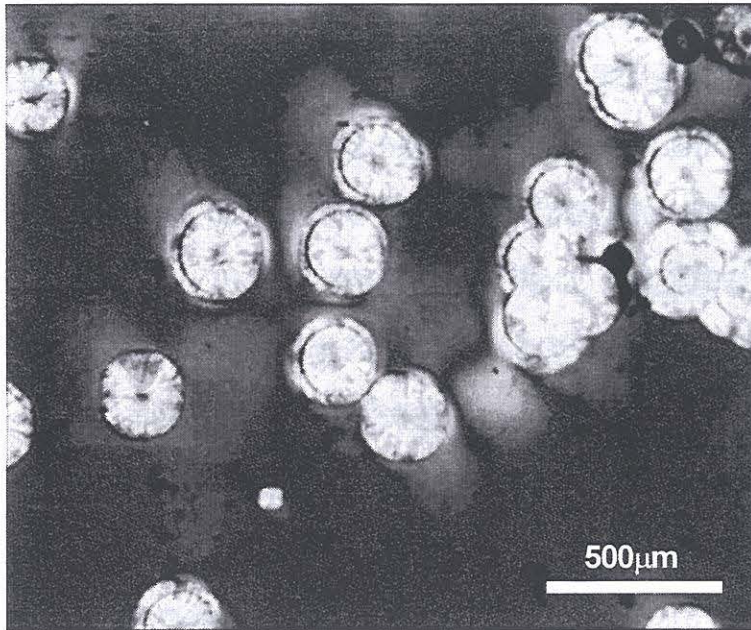


Fig.4-13 Polarized optical micrograph of iPP.

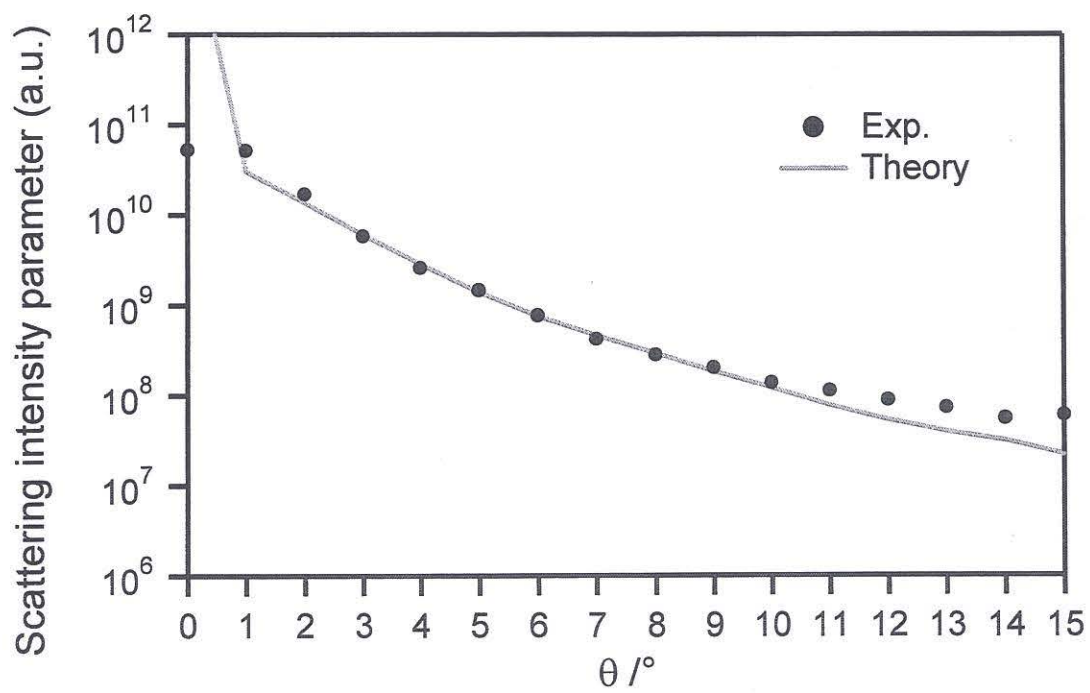


Fig.4-14 Scattering angle dependence of Mie scattering intensity parameter for iPP Spherulite.

延伸過程中的の高次構造の変化

小角 X 線散乱によって得られた延伸過程における構造変化について考察する。Fig.4-13 に in-situ 測定中の iPP-H の応力ひずみ曲線を示す。試料の詳細は Table3-4 に記してある。図中の破線で区切られた、降伏点前 (I), 降伏点以降ネック発現まで (II), ネック発現後ひずみ硬化まで (III), ひずみ硬化以降破断まで (IV) の 4 領域に分けて解析した。各領域の iPP-H の延伸過程中的 SAXS より得られた散乱強度を q に対してプロットしたものを Fig.4-14 に示す。SAXS では、電子密度の周期的な揺らぎによって、散乱が発生し、SALS と同様に散乱角が小さいものほどその周期構造は大きい。Fig.4-14 より、降伏点までの領域 I では、はっきりとした散乱ピークが現れており、このサイズは約 16nm であることが分かった。これは、結晶相と非晶相の周期構造から発現しているラメラの長周期あると考えられる。そして、降伏点からネック発現までの領域 II において、小角側において急激に散乱強度が増大し、降伏地点直後に新たにブロードであるがピークが出現する。この大きさは 20-50nm であり、これは、降伏によって、球晶がラメラクラスターユニットへと破碎されたことを示していると考えられる。ラメラクラスターユニットの大きさは、熔融状態に鎖の末端間距離によって決まるといわれており¹⁷⁾、本研究で使用した重量平均分子量 38 万の iPP の場合、その理論的な大きさは 47nm である。そして、ネックの発現と共に領域 III ではピークがさらに小角側へとシフトしており、これは、ラメラクラスターユニットが延伸方向に塑性変形によって引きずらされることにより、より大きなサイズの構造体となったものと考えられる。そして、ネック伝播が終了したあとのひずみ硬化領域 IV においては、散乱強度が徐々に低下しており、ひずみ硬化領域においては、ラメラクラスターユニットから分子鎖が引き出されることによって、ラメラクラスターユニットが徐々に消失し、それによって、散乱強度が低下していったものと考えられる。結晶度の低い iPP-L の応力ひずみ曲線と散乱プロファイルを Figs.4-15, 4-16 にそれぞれ示す。iPP-L では iPP-H に比べて応力ひずみ曲線の降伏領域がブロードになっていることが分かる。Fig.4-16 より、iPP-L では、延伸過程において、iPP-H で観察されたような構造の大きな変化は見られなかった。まず、降伏前の領域 I におい

では、ラメラの長周期と考えられるピーク現れており、この大きさは約 13nm である。この長周期は iPP-H よりも短く、iPP-H よりも iPP-L のほうが低結晶度であることと矛盾しない。延伸が進むにつれてこのピークは小角側へとシフトしており、これは、延伸によって、ラメラ間が引き伸ばされることによって長周期が上がっているものと考えられる。次に、領域IIにおいては、小角側へのシフトと同時に、散乱強度の低下が見られ、ラメラ間の引き伸ばしと同時にラメラからの鎖の引き抜きが起こっているものと考えられる。また、iPP-H と異なり、この領域での新たな小角側のピークは出現しておらず、これは、iPP-L では結晶度が低く非晶鎖が支配的のために、均一にクラスターユニットまでの破壊が起こらず、ランダムな大きさのクラスターへと球晶が破壊されているものと考えられる。その後のネック伝播領域IIIでは、長周期は変化せず、散乱強度が低下しており、この領域においては鎖の解きほぐれ、または引き抜きによって、結晶ラメラが消失していつているものと考えられる。しかし、iPP-H と異なり、ひずみ硬化領域IVにおいても広角側のピークはブロードながら存在しており、結晶ラメラが破断の直前まで残っていることを示唆している。これは、iPP-L では、降伏の際にクラスターがユニット単位まで破壊されず、比較的大きさのあるラメラが降伏後にも存在しており、鎖の引き抜きや解きほぐれが細分化されたラメラクラスターユニットよりも困難であるため、高ひずみ領域においてもラメラが残っているものと考えられる。

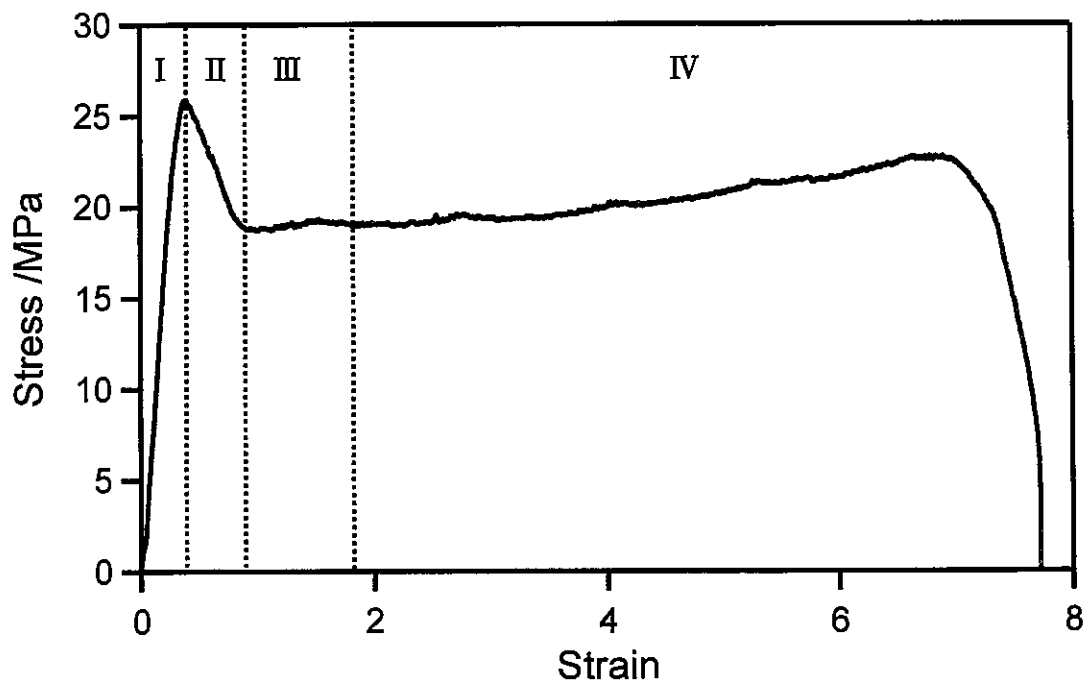
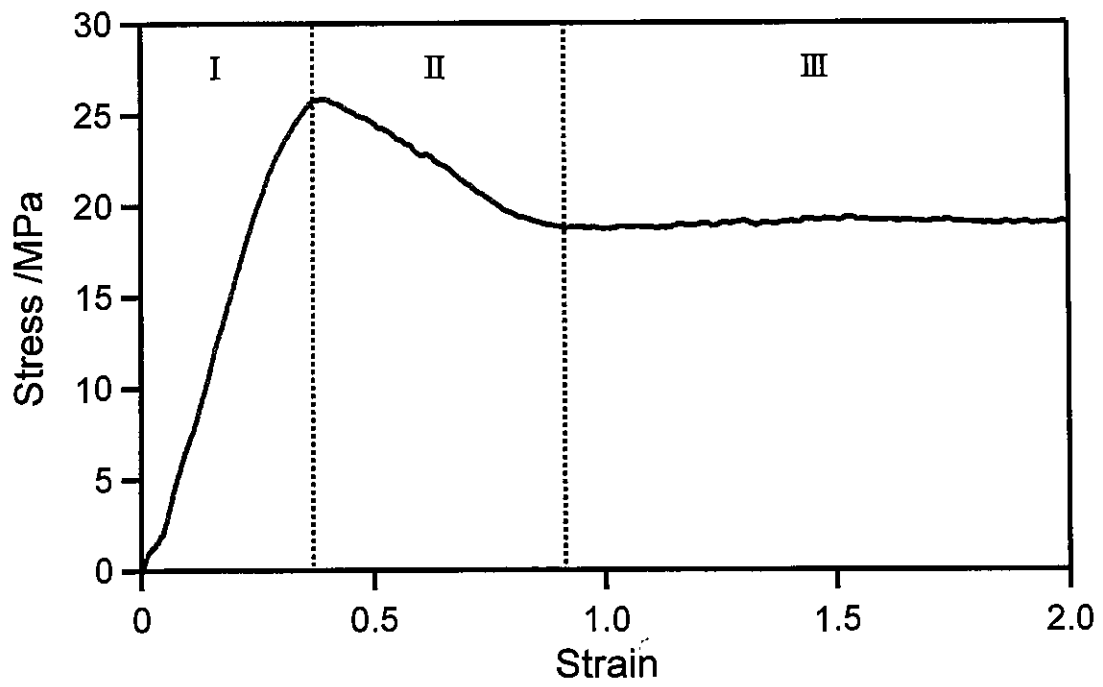


Fig.4-13 Stress-strain curve of iPP-H

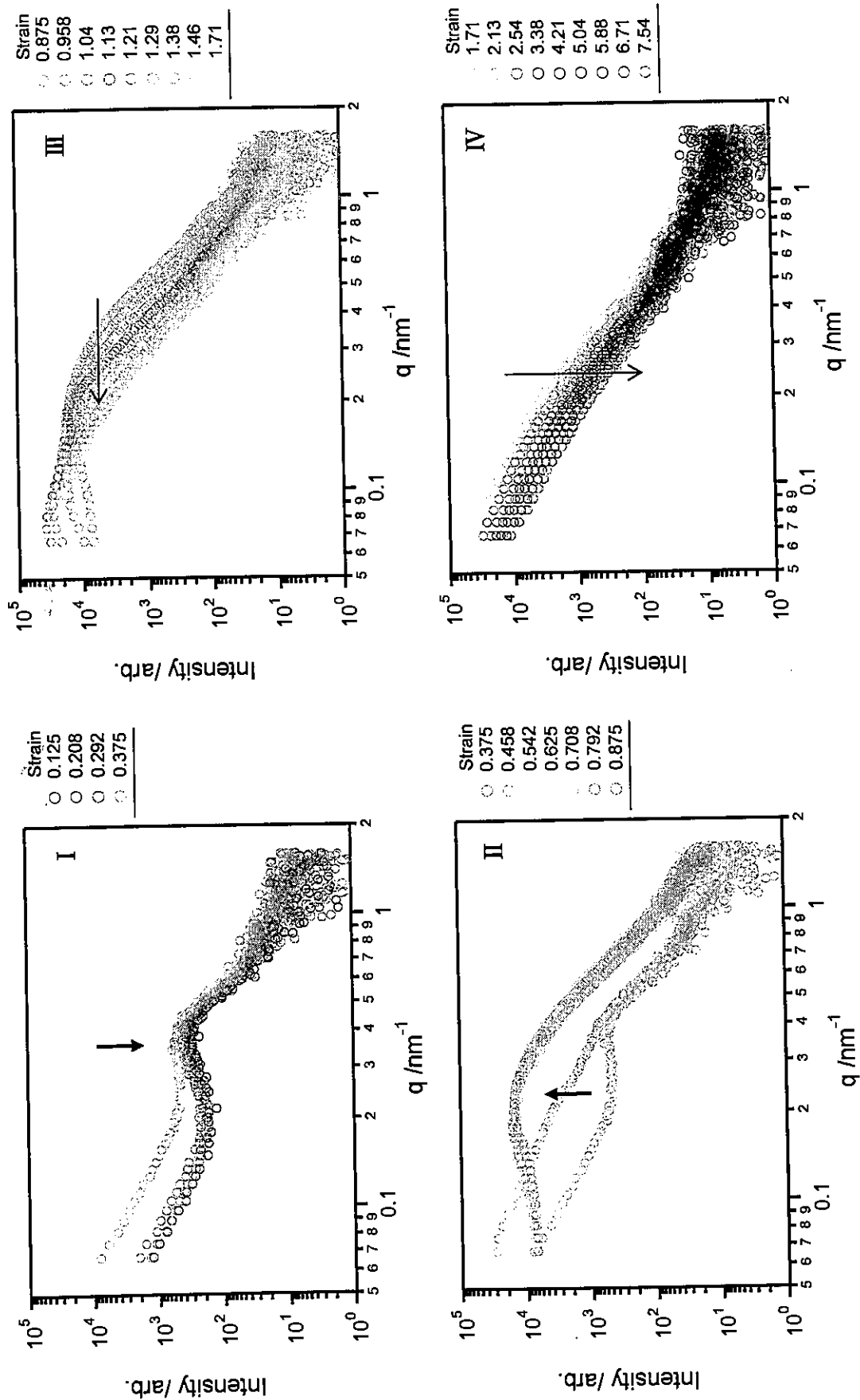


Fig.4-14 Strain dependence of SAXS profile for iPP-H.

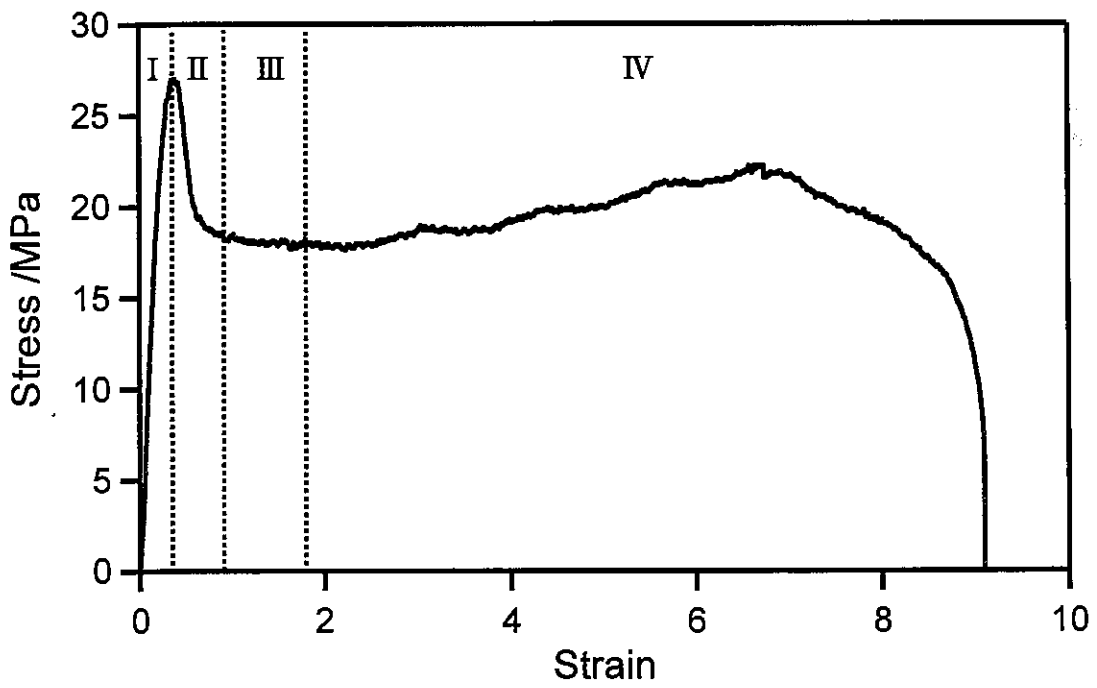
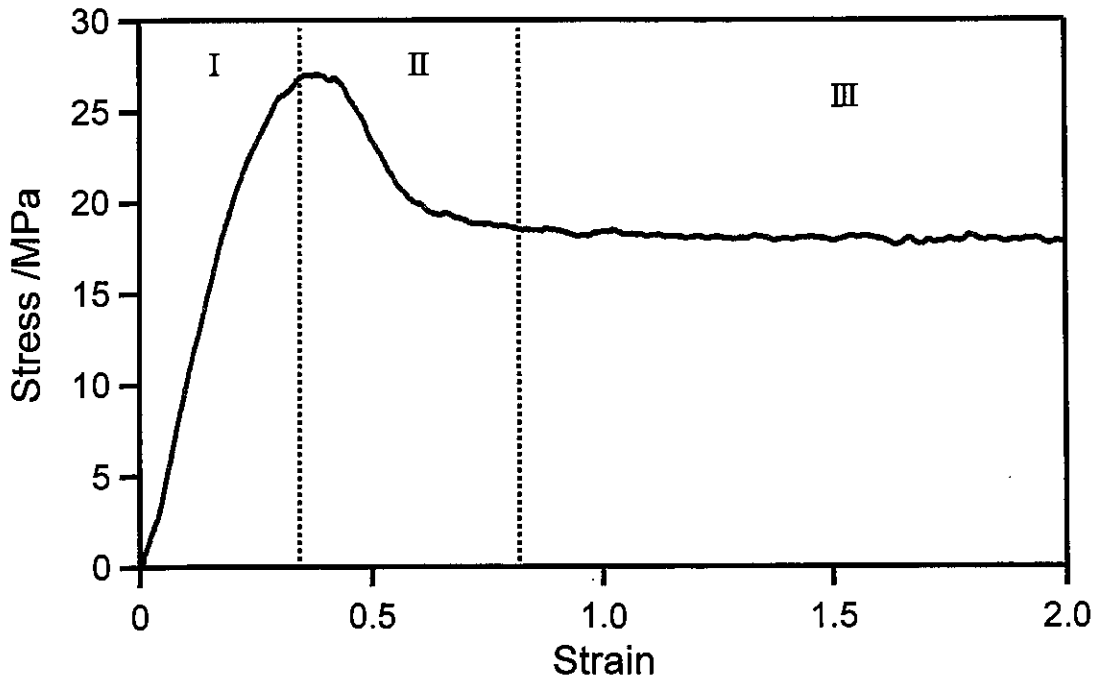


Fig.4-15 Stress-strain curve of iPP-L

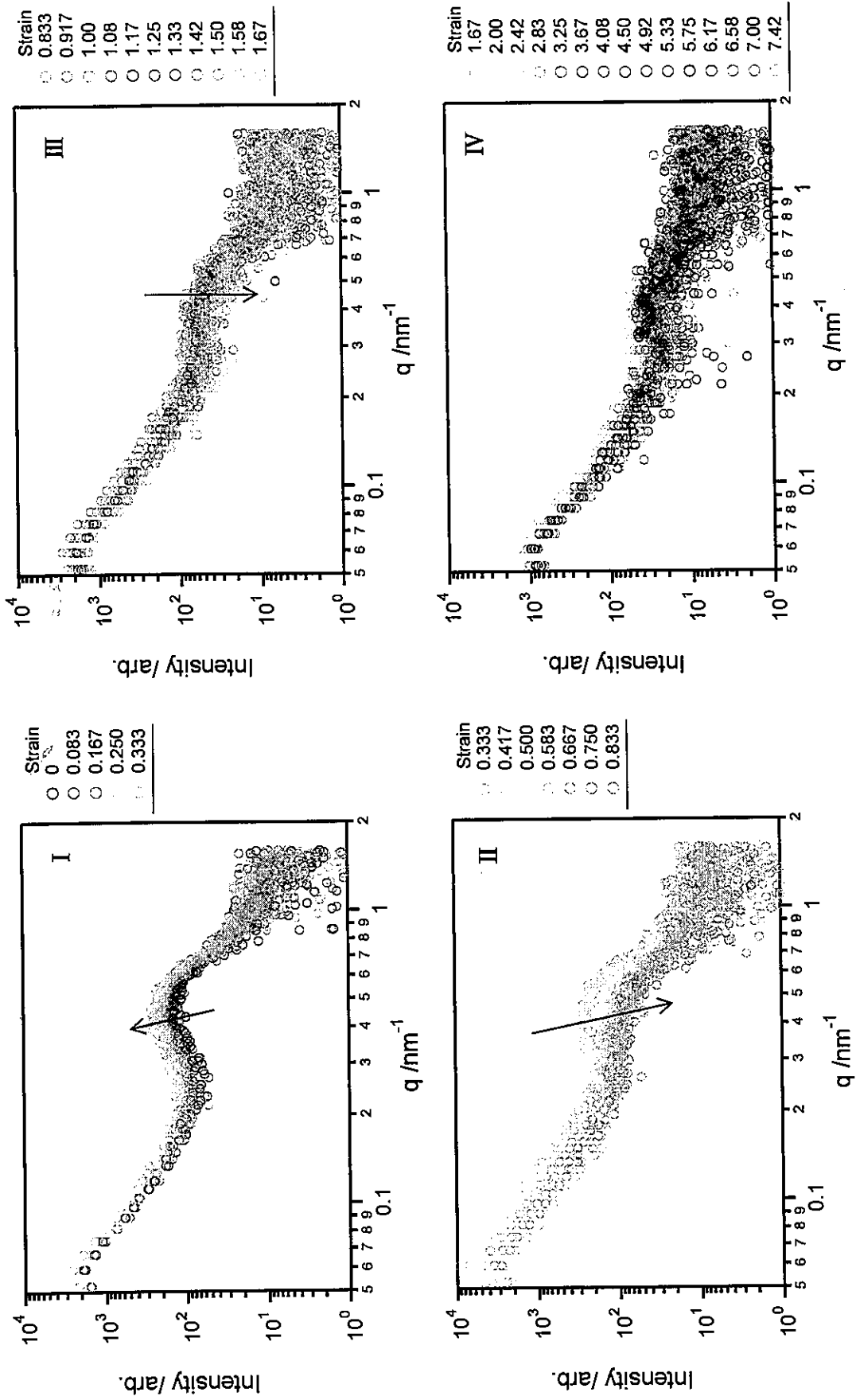


Fig.4-16 Strain dependence of SAXS profile for iPP-L

HDPE についても同様に解析を行った。試料の詳細は Table3-4 に記してある。HDPE-H の応力ひずみ曲線および散乱プロファイルを Figs.4-17, 4-18 にそれぞれ示す。結晶度 69%と高結晶度の HDPE-H では降伏前の領域 I において、長周期と思われるサイズ約 25nm の周期構造からなる小角側のピークと、サイズ約 13nm の周期構造からなる広角側のピークが現れている。そして、降伏点以降第一降伏付近のひずみ 1 までの間に、小角側のピークが大きく立ち上がっており、これは降伏後に球晶がラメラクラスターユニットへと破碎されたものと考えられる。そして、第一降伏から第二降伏の間にこのピークはさらに小角側へとシフトしていく。これは、構造がさらに大きくなっていることを意味し、ラメラクラスターユニットが引き伸ばされているものと考えられる。そして、降伏点以降のネック伝播領域 II において、小角側の散乱強度が徐々に減少していき、小角側の散乱が消失した後に、広角側で新たにピークが出現している。これはラメラクラスターユニットから鎖が引き出され、ラメラクラスターが消失した後に、延伸再結晶によって繊維構造へと構造が変化していく過程を反映しているものと考えられる。ひずみ硬化領域 III においては、構造が変化しておらず、繊維構造間の周期はひずみ硬化によって変化しないことがわかる。次に HDPE-L についての結果を Figs.4-19, 4-20 に示す。結晶度 59%と低結晶度の HDPE-L では応力ひずみ曲線の形状が HDPE-H に比べて緩やかになっていることがわかる。まず、降伏前の領域 I においては、長周期と考えられるピークが現れている。この大きさは、約 25nm である。この領域においては、散乱強度はほとんど変化していない。その後の降伏領域 II において、長周期のピークが低下後に小角側において散乱強度が持ち上がっており、ラメラクラスターユニットが形成されたと考えられる。HDPE-H とは異なり、そして第二降伏点あたりのひずみ 1 という比較的低位ひずみ領域において、すでに小角側の散乱強度の減少が始まり、広角側にピークが新たに発生する。配向関数より、この領域で付近から分子鎖の延伸軸方向への配向が起こっており、延伸軸と垂直方向では長周期は存在していないと考えられるため、このピークは長周期の変化ではなく、ラメラクラスターのせん断変形による周期的な電子密度のゆらぎ、もしくは延伸結晶化による繊維構造の発現によるものと考えられる。この領域において

は、すでにクラスターユニットによる小角側のピークが消失していることを考えると、第一降伏までにおいてはラメラクラスターユニットへの球晶の破碎、そして、第一降伏から第二降伏までの領域において、ラメラクラスターユニットの回転配向、そして、第二降伏以降はラメラからの分子鎖の引き抜きが起こっているものと考えられる。したがって、新たな広角側のピークは繊維構造によるものであり、高結晶度のサンプルでは球晶の破碎やラメラクラスターユニットの回転に時間がかかり、繊維構造が応力の平坦部、すなわちネック伝播以降にしか発生しないのに対して、低結晶度のHDPE-Lでは、球晶の破碎およびラメラクラスターユニットの回転配向が容易に起こり、第二降伏以降ネック発現までの間という短期間で鎖の解きほぐれが起こっているものと考えられる。そしてネック伝播領域Ⅲおよびひずみ硬化領域Ⅳにおいては、散乱強度はあまり変化しておらず、延伸軸に対して垂直方向では、破断まで繊維構造間の周期構造は変化しないことが分かった。

以上の結果より、同一の分子鎖においても、その高次構造の違いによって破損機構が大きく異なることが分かった。特に、結晶よりも非晶が多いiPP-Lでは、iPP-H, HDPE-H, HDPE-Lとは全く異なり、延伸による球晶からラメラクラスターユニットへのラメラクラスターの細分化が起こっていないことが示唆された。

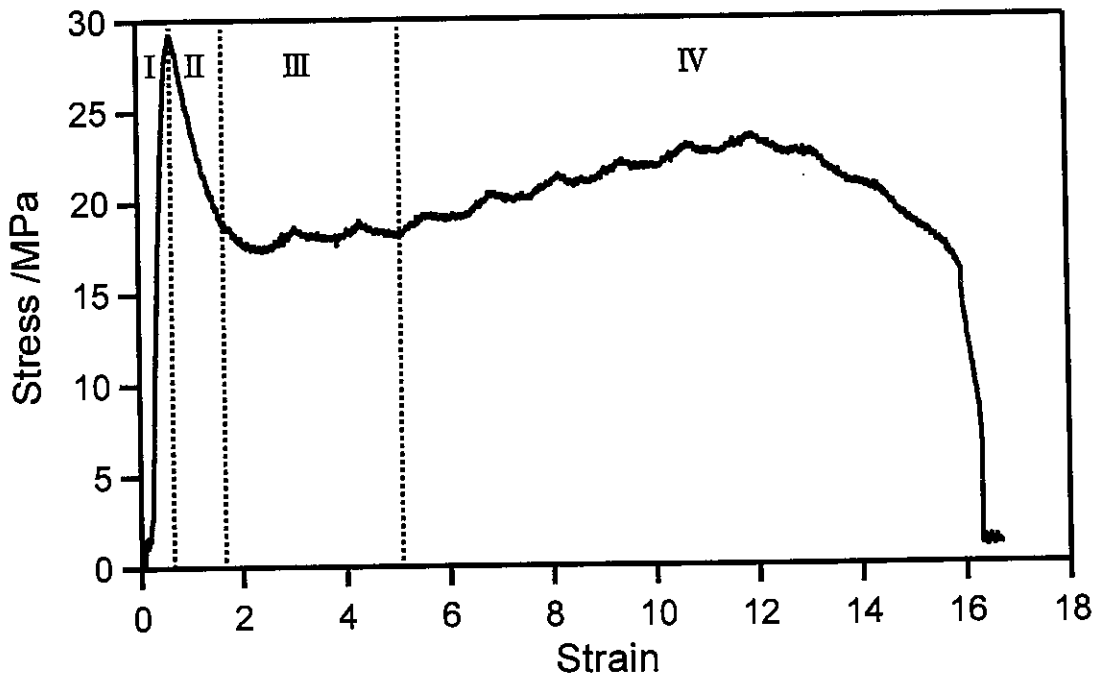
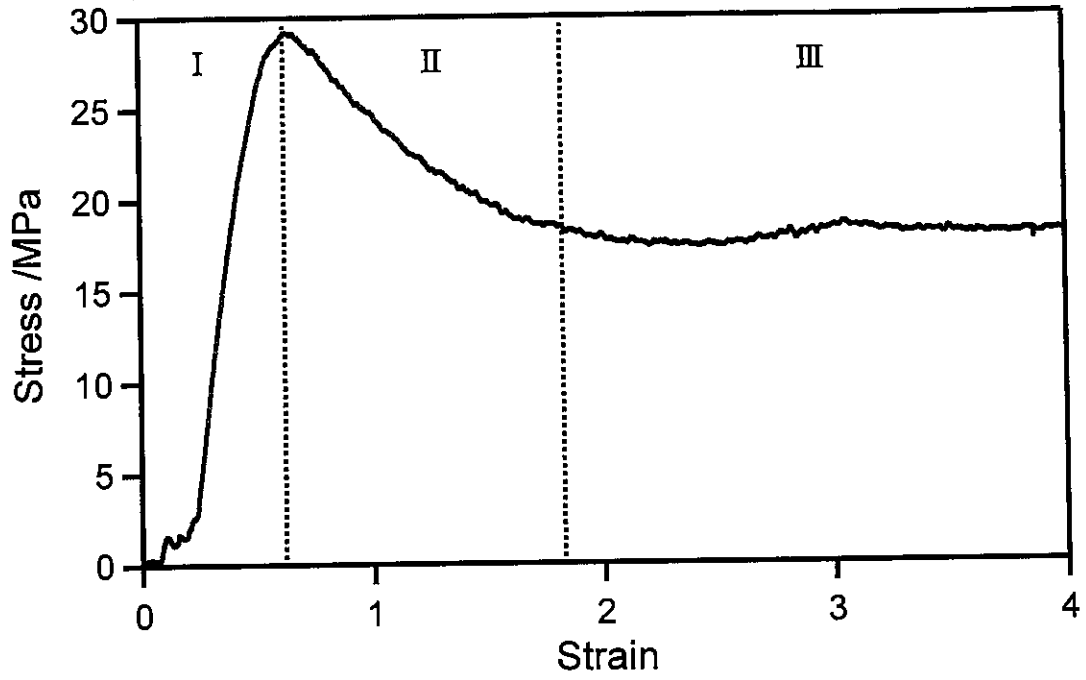


Fig.4-17 Stress-strain curve of HDPE-H.

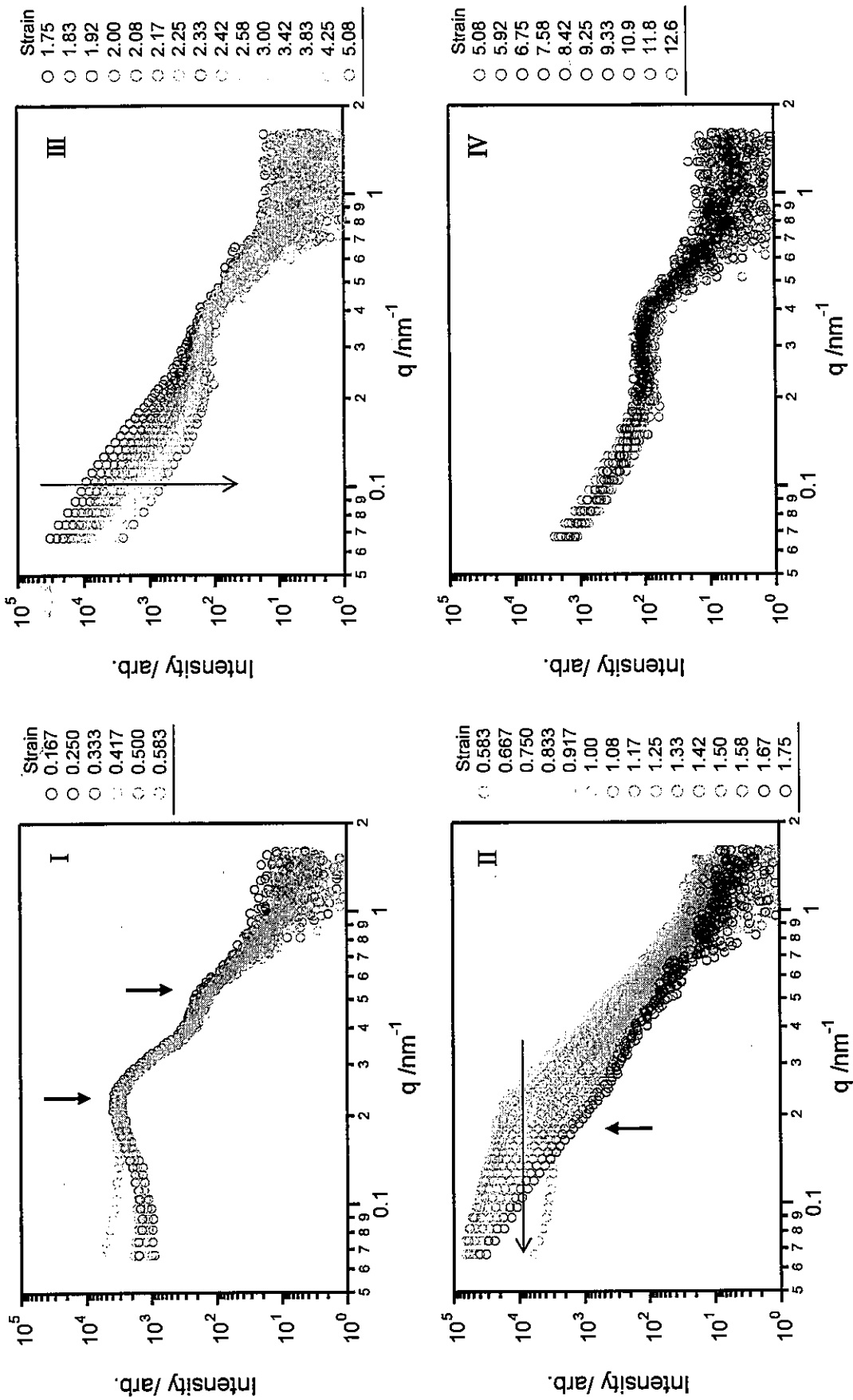


Fig 4-18 Strain dependence of SAXS profile for HDPE-H.

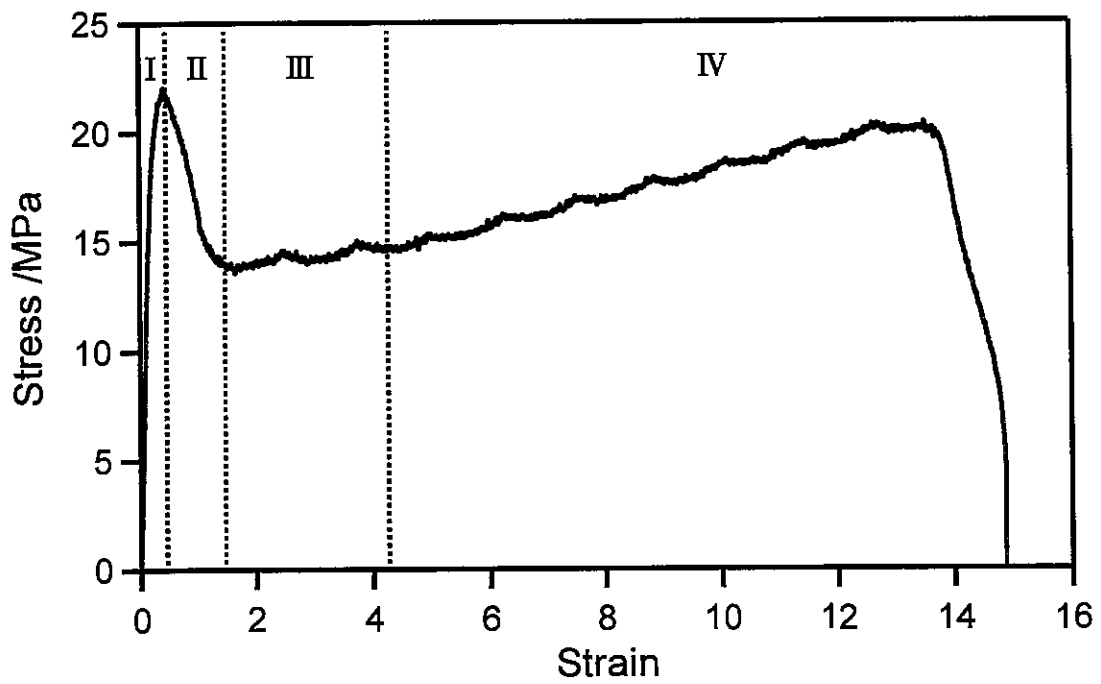
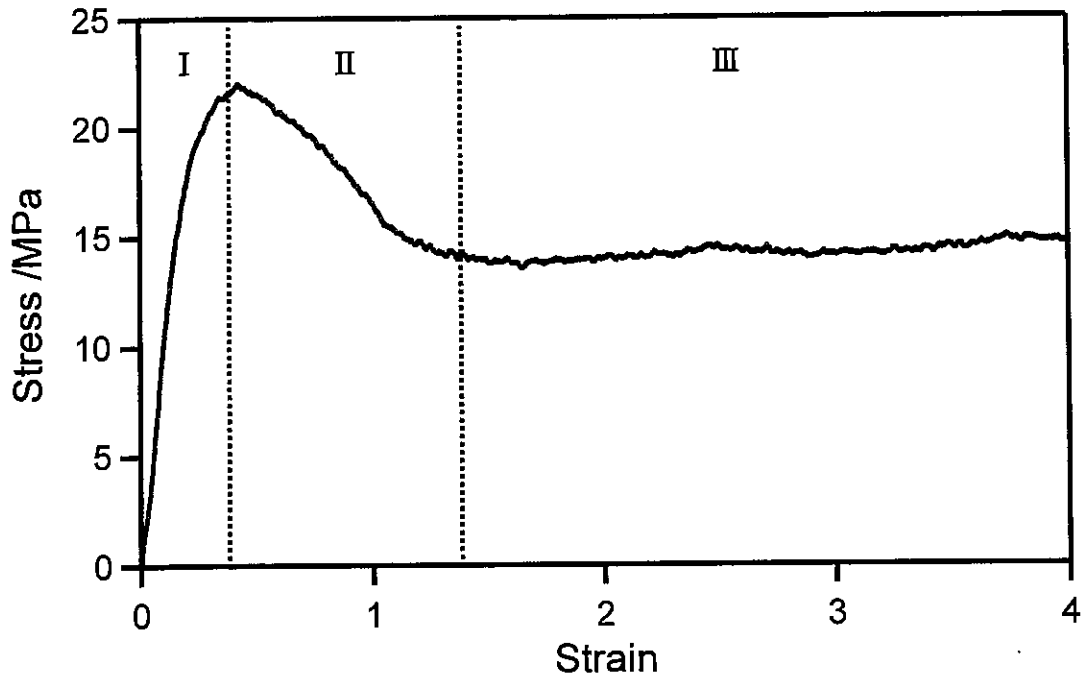


Fig.4-19 Stress-strain curve of HDPE-L

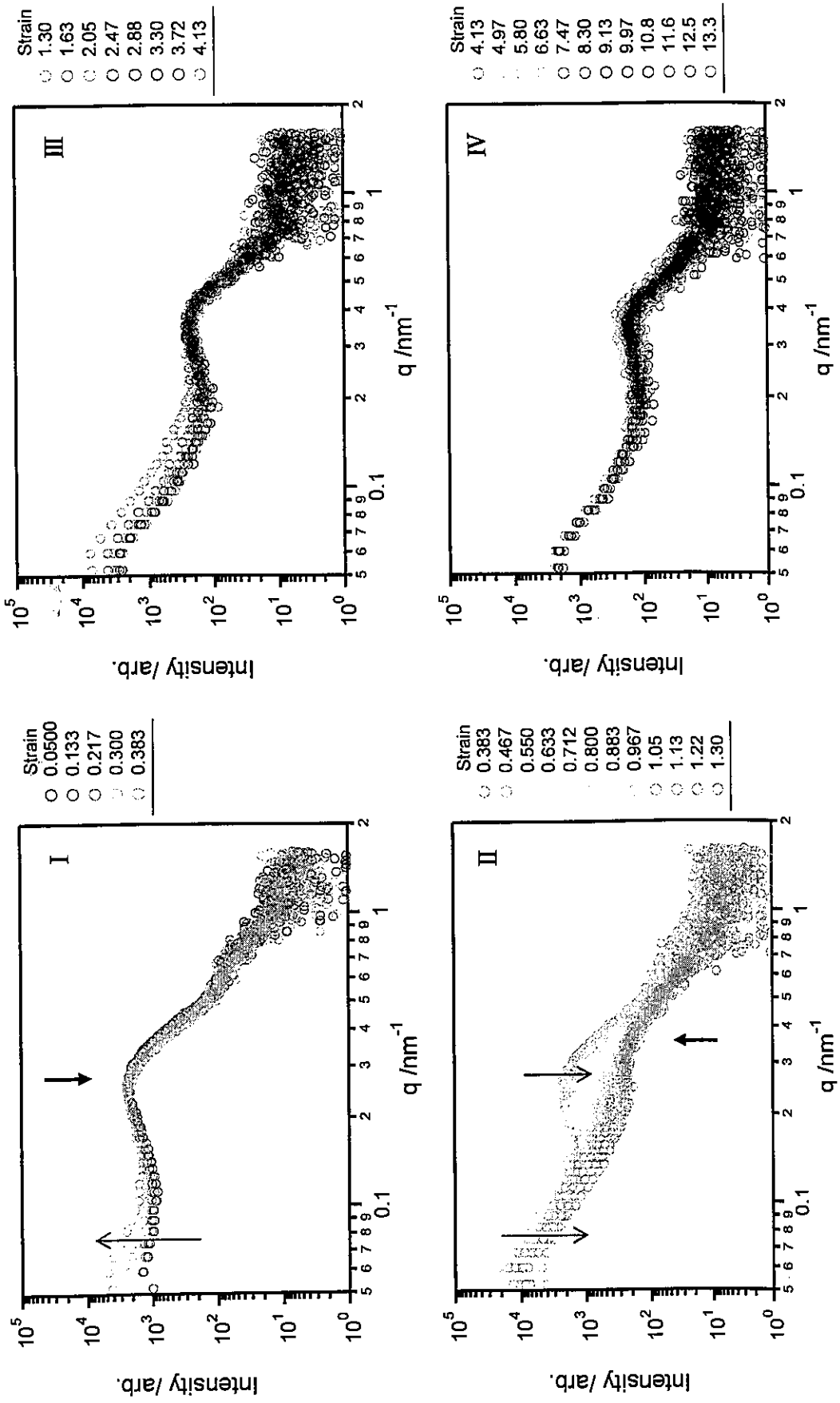


Fig.4-20 Strain dependence of SAXS profile for HDPE-L.

次に LLDPE および LDPE について実験結果を示す。試料の詳細は Table3-4 に記してある。まず、Figs.4-21, 4-22 に LLDPE の応力ひずみ曲線および SAXS の結果を示す。LLDPE および LDPE では、第一降伏点までを領域 I, 第一降伏から第二降伏点までを領域 II, 第二降伏点からネック伝播領域までを領域 III, そして、ネック伝播終了後のひずみ硬化領域を領域 IV とした。まず、領域 I においては、約 26nm のサイズの長周期と考えられるピークが現れている。LLDPE では、結晶ラメラ内に欠陥を持つものの、そのラメラ厚は HDPE と同様であると考えられ、長周期は HDPE と近い値となっている。領域 I においては、若干長周期が大きくなるものの、全体として、ほとんど構造の変化は見られない。そして、領域 II において、長周期と思われるピークが消失すると共に、広角側に新たなピークが出現しており、これは、LLDPE では結晶欠陥が多く、ラメラクラスターユニットへの結晶の破碎よりも結晶からの鎖の引き抜きが優位であり、結晶がランダムな大きさのクラスターへと破碎されていることを示唆している。HDPE-L に対する考察と同様に、配向関数より、この領域ではすでに分子鎖の延伸軸方向への配向が起こっており、延伸軸と垂直方向では長周期は存在していないと考えられるために、このピークは鎖の引き抜きによって新たに形成された繊維構造に由来するものと考えられる。そして、その後の領域 III および IV においては、若干ピークの減少が見られるものの、高次構造は大きく変化していないことが分かる。

LDPE についての結果を Figs.4-23, 4-24 に示す。Fig.2-24 において領域 I より、ブロードなピークが見られる。このピークよりラメラの長周期は約 14nm であることが分かった。LDPE では長鎖分岐を多く持つために、分岐点が結晶成長を妨げ、ラメラの厚みが薄くなり、長周期も短くなる。領域 II において、延伸するにつれて長周期のピークが下がっていることが分かる。しかし、LLDPE と異なり、ピークが減少した後も $q = 0.2$ から 0.3 付近で平坦な散乱強度を保っており、これは、この付近に何か散乱によるピークが存在していることを示している。この領域での散乱体の大きさは、約 31nm であり、長周期の 2 倍程度となっている。この長周期と結晶度からラメラ厚を算出すると、ラメラの厚みは約 5nm となる。また、LDPE の短鎖分岐割合から算出した平均分岐間距離は

約 8.4nm であり、LDPE では長鎖分岐が障害となり、分子鎖はそれほど多くのラメラをまたぐことができず、多くても 2 枚程度のラメラが繋ぐことができないと考えられる。したがって、この平坦部はラメラ 2 枚程度による、ラメラクラスターユニットによるものと考えられる。この平坦部が第一降伏と第二降伏の間の領域で発現していることから、これは降伏によるラメラクラスターユニットへの球晶の破碎を反映しているものと考えられる。そして、第二降伏点以降の領域Ⅲにおいて、この領域の散乱強度が減少していき、その結果広角側のピークがよりはっきりと現れる。この広角側のピークは、領域Ⅱからすでに発生していたものと考えられ、LDPE ではラメラクラスターユニットの発生と同時期に、一部の鎖による繊維構造の形成も行われていることが示唆される。そして、領域Ⅱで完全にラメラクラスターユニットが消失した後は、破断まで構造の変化が無いことが分かった。

以上の結果より、応力ひずみ曲線の上では、ほぼ完全に一致する LLDPE と LDPE では、その本質的な破損挙動は全く異なり、LDPE は HDPE と比較的近いプロセスで破損していくのに対し、LLDPE では全く違うプロセスで破損することが分かった。

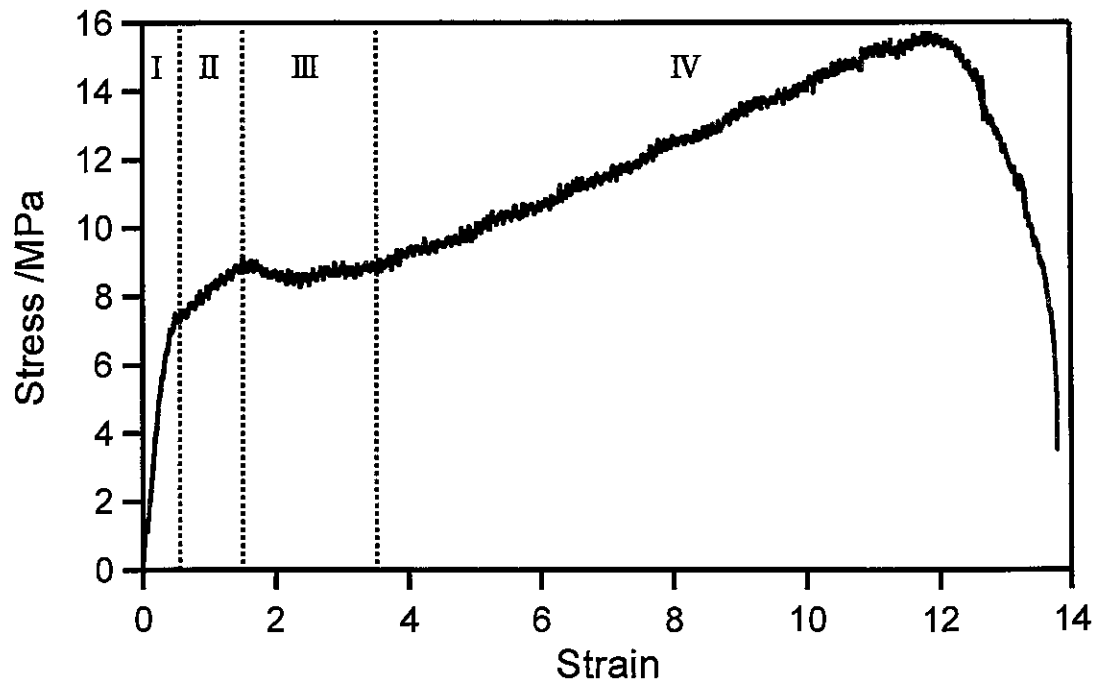
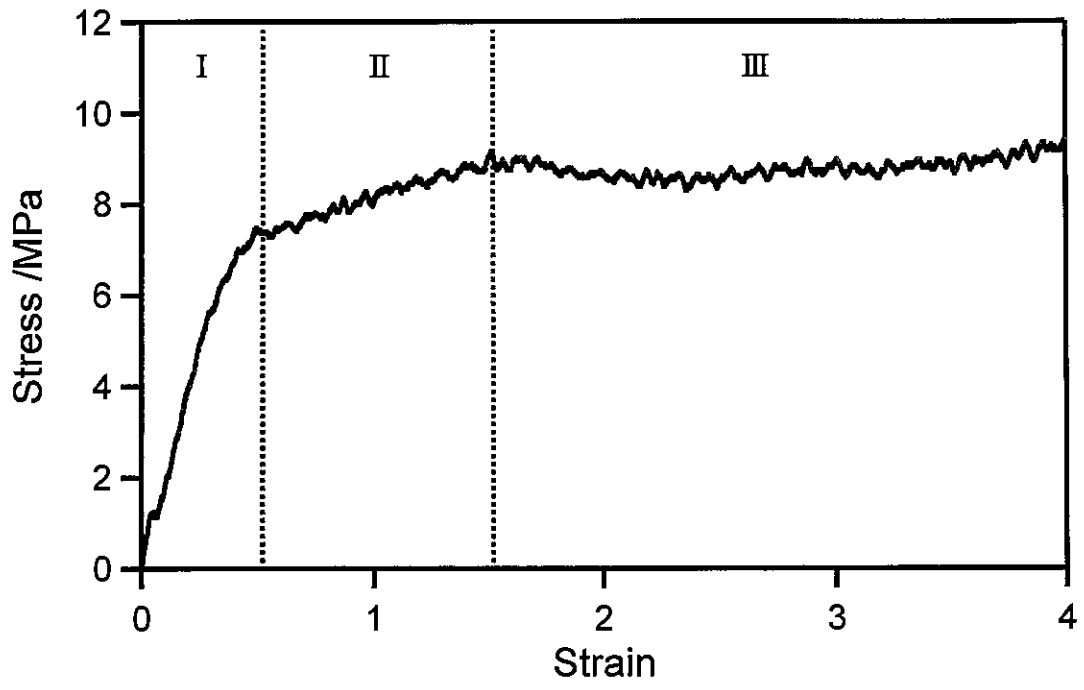


Fig.4-21 Stress-strain curve of LLDPE

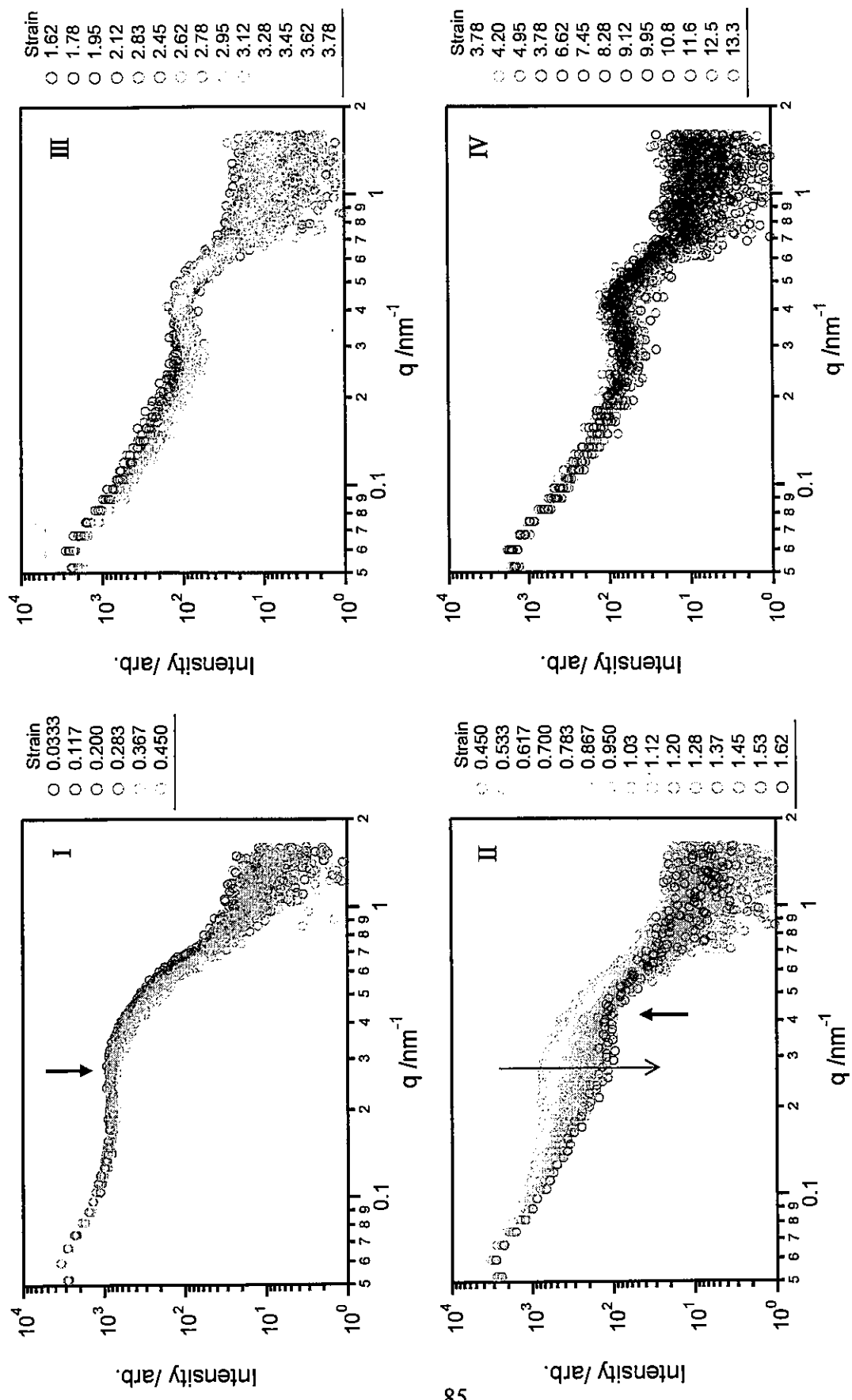


Fig.4-22 Strain dependence of SAXS profile for HLLDPE.

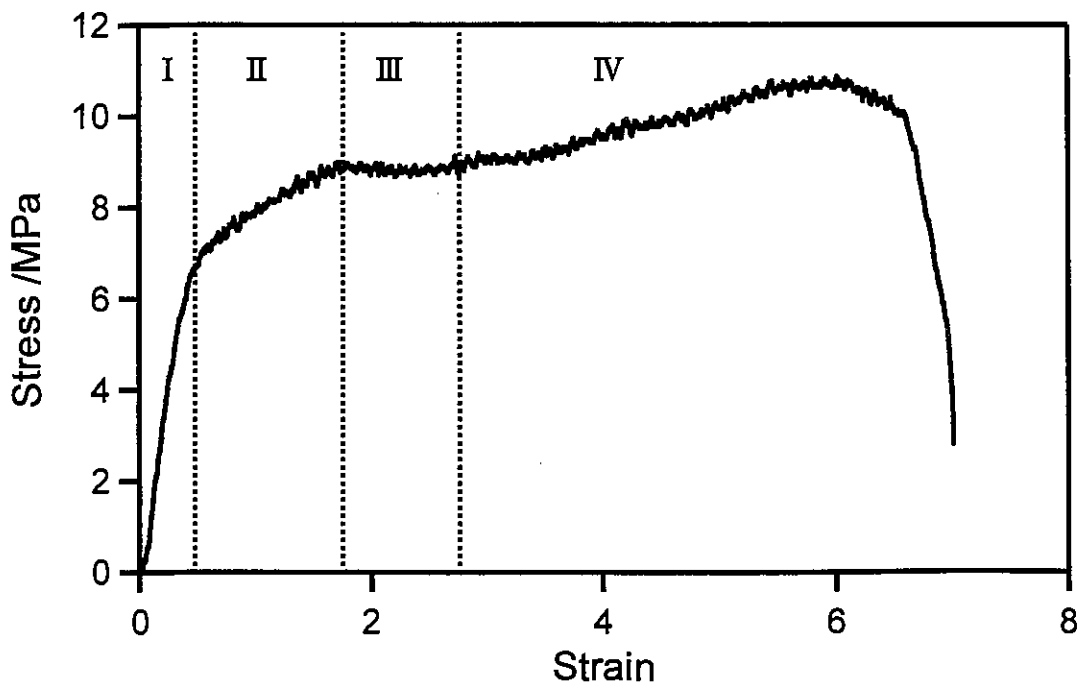
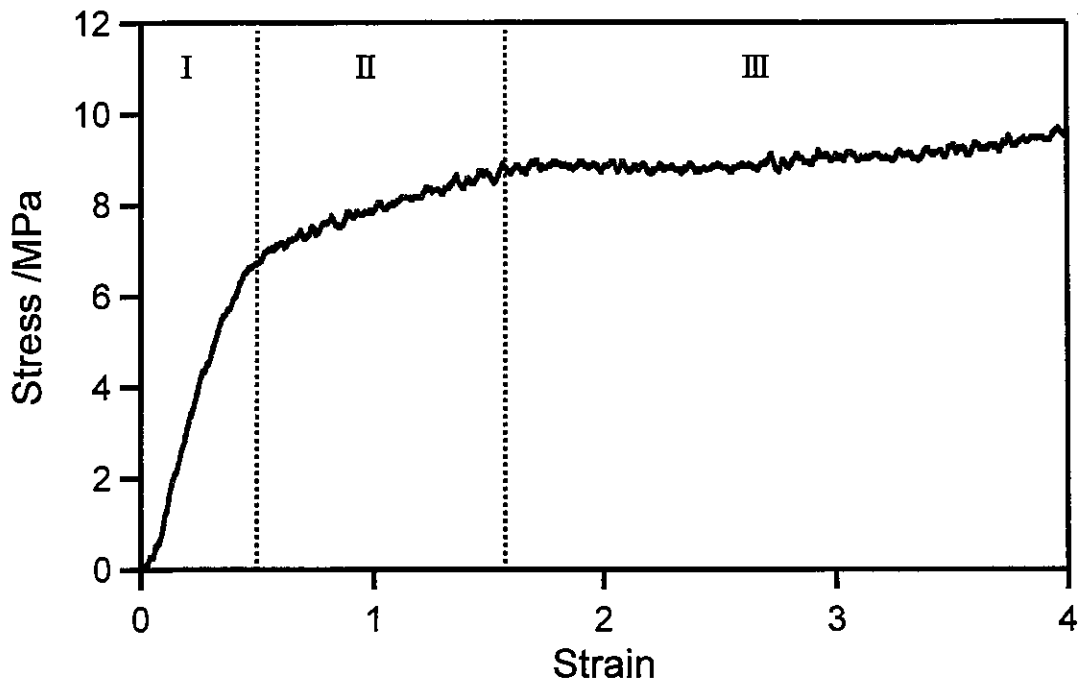


Fig.4-23 Stress-strain curve of LDPE

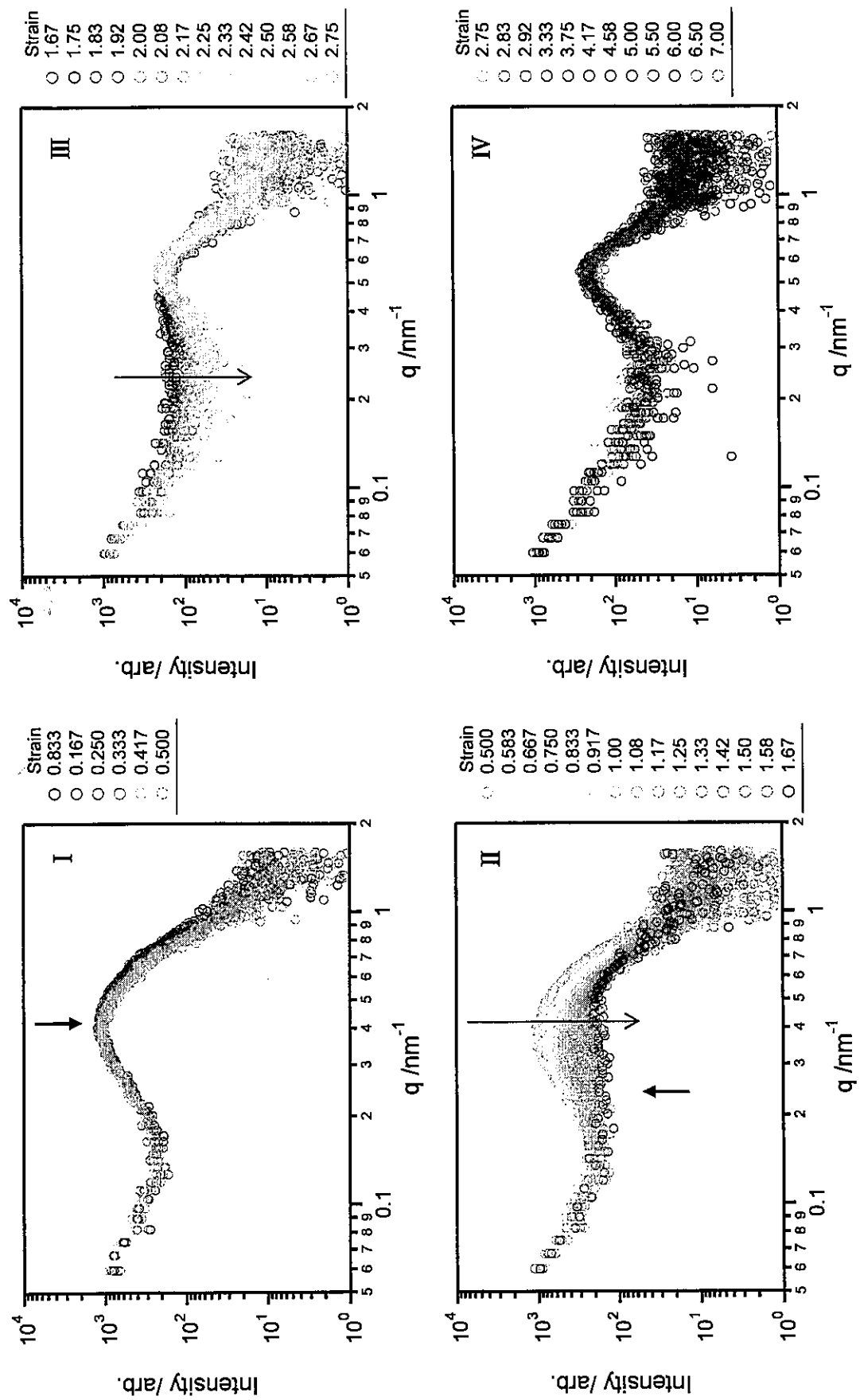


Fig.4-24 Strain dependence of SAXS profile for LDPE.

参考文献

- 1) K. -h. Nitta, M. Takayanagi : J. Polym. Sci. **38**, 1037 (2000)
- 2) H. G. Kiliam, M. Pierralla : Polymer **19**, 664 (1978)
- 3) S. Osawa, R.S. Porter : Polymer **35**, 551 (1994)
- 4) M. F. Butler, A. M. Donald : Polymer **38**, 5521 (1997)
- 5) J. Martinez Salazar, F. J. Balta Calleja : Polymer Bulletin **2**, 163-167 (1980)
- 6) S. Krimm: *Fortschr. Hochpolym. Forch.* **2**, 51 (1960)
- 7) R. S. Stein: J. Polym. Sci. **2**, 166 (1958)
- 8) R. G. Snyder : Amer. Chem. Soc., Polym. Preprints **8**, 1115 (1967)
- 9) R. G. Snyder : J. Chem. Phys. **47**, 1316 (1967)
- 10) A. Tanaka, S. Onogi : Polym. Eng. Sci. **3**, 235 (1983)
- 11) A. Tanaka, Y. Fukuda, H. Nagai, S. Ohohi : J Polm. Sci. Polym. Phys. Ed. **27**, 2283 (1989)
- 12) 小野木重治, 浅田忠裕, 高木武司 : 材料 第 16 卷 168 号 (1967)
- 13) 高分子学会編 : 「新高分子実験学 6 高分子の構造 (2) 散乱実験と形態観察」, 共立出版, 東京 (1997)
- 14) ウィリアム C.ハインズ著, 早川 一也翻訳 : 「エアロゾルテクノロジー」, 井上書院, 東京 (1985)
- 15) P. Laven : MiePlot ver3.4.16, <http://www.philiplaven.com> (5 Oct. 2005).
- 16) J. Brandrup, E.H. Immergut, E. A. Grulke. Edit : “Polymer Handbook fourth Edition”, WILEY-Interscience (1999)