

## 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 shear-induced crystallization

桜井 孝至<sup>1)</sup>

柳澤 正弘<sup>1)</sup>

Takashi SAKURAI

Masahiro YANAGISAWA

<sup>1)</sup>住友化学（株）石油化学品研究所

（概要）中性子小角散乱法を用いて熔融延伸したバイモーダル系ポリプロピレンの形態を評価することを試みた。超高分子量をラベルした延伸試料においてシシ構造に由来すると思われるストリーク散乱が観測された。

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

### 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。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バイモー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[1]されており、本課題では、中性子小角散乱法を用いて熔融延伸したバイモーダル系ポリプロピレンの形態を評価することを試みた。

### 2. 方法

試料には、分子量 120 万（分子量分布 2.5）と分子量 8 万（分子量分布 3.0）の重水素化ポリプロピレンを 3:7 の比で溶液ブレンドした分子量 36 万の重水素化ポリプロピレン（分子量分布 8.2）に対して、分子量 120 万（分子量分布 2.5）ならびに分子量 8 万（分子量分布 3.0）の水素化ポリプロピレンを 5wt% 添加した 2 種類のポリプロピレン（PP）を用いた。熔融延伸は、プレス成形した厚み 1mm のポリプロピレンを 180℃で融解し 160℃に降温した状態で 10sec<sup>-1</sup> 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-11 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. 研究成果

図 1 に高分子量ラベル PP ならびに低分子量ラベル PP で測定した SANS 像の一例を示す。高分子量ラベル PP のカメラ距離 10m の SANS において、延伸方向とは直交する方向にストリーク散乱が観測される一方、低分子量ラベル PP では等方的な SANS 像が観測された。カメラ距離 2.5m の SANS では、延伸方向にスポット状散乱がいずれの系においても観測されるものの、明瞭なストリーク散乱は観測されなかった。なお、X 線小角散乱（SAXS）では、延伸方向にスポット状散乱が観測されるものの、ストリーク散乱は観測されなかった。

図 2 に高分子量ラベル PP ならびに低分子量ラベル PP で測定した SANS 像の延伸方向ならびに延伸と直交する方向における SANS プロファイルを示す。

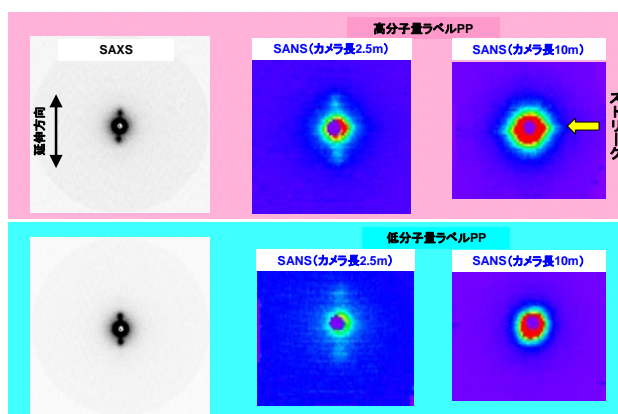


図 1 試料の SANS ならびに SAXS 像

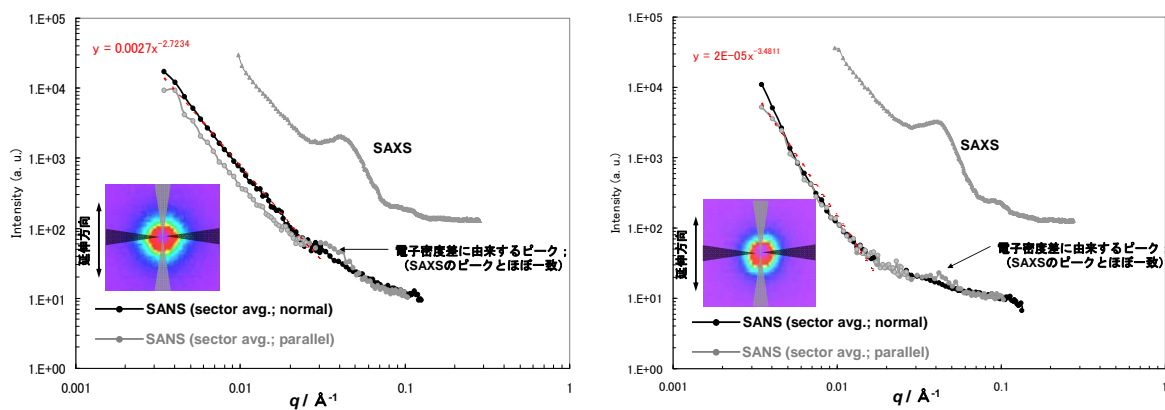


図2 SANS プロファイル (左: 高分子量ラベル PP、右: 低分子量ラベル PP)

高分子量ラベル PP では、延伸と垂直方向の散乱強度が延伸と平行方向における散乱強度と比較して大きいことがわかる。一方、低分子量ラベル PP では、散乱強度に有意な異方性はないことがわかった。

#### 4. 結論・考察

今回の延伸条件において、超高分子量のポリマーがシシケバブ構造におけるシシ構造を形成している可能性が示唆された。また、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を実験的に観測するためには、より高温・高速で延伸し瞬時に構造を固定化するなどの技術が重要となることがわかった。

#### 5. 引用(参照)文献等

[1] T. Hashimoto, H. Murase, Y. Ohta, Macromol. Symp. 2009, 279, 88-95