

シシケバブ構造における構造形成機構の広い空間スケールでの観察

Observation of Shish-kebab Structure in a wide-scale

松葉 豪¹⁾、富田 直人¹⁾、西田 幸次²⁾、金谷 利治²⁾

Go MATSUBA Naoto TOMITA Koji NISHIDA Toshiji KANAYA

¹⁾山形大学 ²⁾京都大学

(概要)

高分子の各分子量成分に役割を明らかにするため極小角中性子および中性子小角散乱測定を SANS-J 分光器にて実施した。試料としては、さまざまな分子量成分を H でラベリングしたポリエチレン延伸配向試料を用いた。小角中性子散乱測定から、分子量成分が小さくなるにつれて、配向度が高くなっていることがわかった。特に、10 nm 付近の構造が強く配向していることを示された。一方、極小角中性子散乱測定からは、ミクロンスケールの配向構造については、分子量依存性はほとんど見られなかった。これは、ミクロンスケールのフィブリル状構造については、延伸条件のみで決定されるものであることを示唆している。さらに、プロファイルを詳細に解析することによって、どの分子量成分がどのくらい配向しているかを定量的に評価した。シシケバブ構造はミクロンスケールのフィブリル状配向構造中に 10nm のロッド状の構造が数本存在しているというモデルを用いて記述することが出来ることを示した。しかし、「構造の大きさ」についてはほとんど分子量依存性はなく、むしろ分子量が小さくなるにつれて延伸によって生じた配向構造の数密度が増大していることがわかった。分子量が小さくなるにつれて配向構造の本数が増大し、それによって中性子散乱で非常に強い散乱プロファイルが観測されると考えられる。

キーワード：

高分子結晶高次構造、シシケバブ構造、高強度繊維

1. 目的

高分子を延伸させて結晶化させるとシシケバブ構造と呼ばれる高次構造が観測される。(図1) シシケバブ構造は延伸鎖晶からなるシシ構造およびその周りにエピタキシャル的に成長したケバブ構造からなっている。しかし、さまざまな分子量の成分を持つ高分子がシシケバブ構造の中でどのような役割を果たしているかは、いまだ明らかではない。そこで、重水素化ポリエチレンとさまざまな分子量の軽水素ポリエチレンを混合した試料を用いてシシケバブ構造の精密解析に着手した。



図1 シシケバブ構造模式図

2. 方法

測定は、日本原子力研究機構 3 号炉に設置されている SANS-J-II 分光器を用いて行った。カメラ距離は 2.5m、10m および MgF₂ レンズで中性子ビームを集光させた系で行う focusing SANS (F-SANS) [1]を用いて極小角中性子散乱を行った。試料は、分子量 60 万の重水素化ポリエチレンを 97 wt%と分子量 6 万から 200 万までの 5 種類の軽水素ポリエチレンを 3 wt%混合させ、延伸温度 120 C、延伸速度 6 cm/sec で 6 倍に延伸させたものを用いた。このようにして作製した試料について、SANS-J-II 分光器のサンプルチェンバーに貼り付けて測定を行った。

3. 研究成果

図 2 に各条件における二次元中性子散乱プロファイルを示す。F-SANS による極小角散乱測定においては、すべて同じような散乱パターンが観測された。これは、ブレンドされている軽水素ポリエチレンの分子量に対してミクロンスケールでの構造の依存性のないことを示している。すなわち、ミクロンスケールのフィブリル状構造に関していうならば、分子量に依存せず、むしろ延伸速度や温度などの外部条件に依存していることを示唆している。

一方、カメラ距離が短くなると、分子量成分が低い試料（6万, hPE-60k）では、延伸に垂直方向に強いストリーク状の散乱プロファイルが観測されることがわかる。一方、分子量成分が高い試料（200万, hPE-2M）では、ストリークが観測されるものの、分子量が低いものに比べて、弱くなっていることが分かった。このことは、ナノスケールの配向構造では分子量依存性があることがわかる。

定量的に配向構造を比較するため、配向構造を単純化した「Core-Shell 型の配向した Rod」を仮定し、プロファイル解析を行った。散乱プロファイルとフィッティングカーブ[2]について図3に示す。なお、分子量6万のものの結果を示す。この結果から、半径0.7ミクロンの太い Rod 中に半径4.5nmの細い Rod が3本程度入っていることが分かった。また、分子量成分依存性をとると、Rod の半径や長さはほとんど変わらないが細い Rod の本数が分子量成分が高くなるにつれて小さくなる傾向が見られた。このことは、延伸による結晶化では、小さな分子量成分のものがより引き延ばされやすく、配向結晶になりやすいことを示唆している。

4. 結論・考察

極小角領域から小角領域に至る広い空間スケールでの中性子散乱測定を行うことによって、高分子の延伸過程で観測されるシシケバブ構造を精密に評価することができた。今回は特に高分子に含まれる各分子量成分の役割に着目してその構造・役割を明らかにできた。ミクロンスケールでのフィブリル状の構造に関していうならば、分子量によってその構造が影響を受けることはほとんどなかった。これは、フィブリル状構造は延伸条件などの他の条件に依存しているものと考えられる。一方、nm スケールの配向構造に関すると形状は分子量成分依存性がなかったものの、数密度が大きく変化していることが分かった。これは、分子量が低いものほど延伸によって引き延ばされやすいことがわかった。

5. 引用(参照)文献等

[1] Koizumi S. et al., *Physica B*, **385-386**, 1000 (2006).
 [2] Shibayama M. et al., *J. Appl. Phys.*, **66**, 4188 (1989).

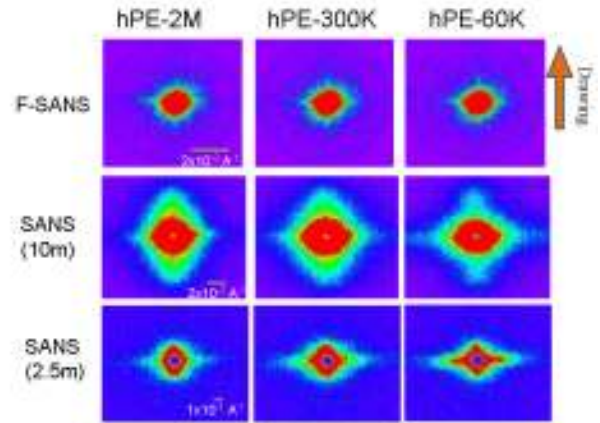


図2 2次元中性子散乱プロファイル

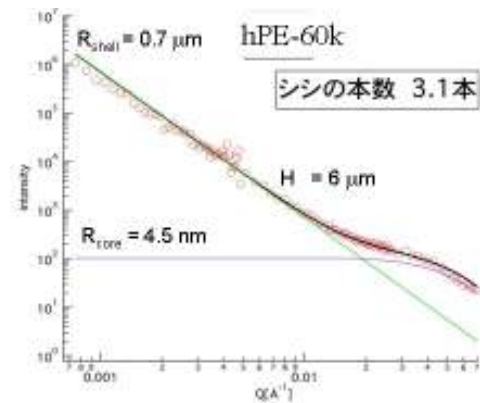


図3 散乱プロファイルとフィッティングカーブ