

### <緒言>

結晶性高分子は製品として加工される過程において流動・延伸・温度変化などの多くの外場の影響を受ける。外場の影響によって、様々な結晶・非晶からなる高次構造を形成する。当然のことながら外場は成形品の物性や特性に対して大きな影響を与える。そこで、本研究では、流動場における構造形成と高分子フィルムの延伸プロセス、特に二軸延伸プロセスに注目した。高分子は流動・変形しながら固化し、成形されて実際の材料となる。そこで、高分子の結晶化プロセスにおける流動場および延伸における影響について、中性子散乱を用いて評価することを試みた。

### <実験>

試料には軽水素ポリエチレン (h-PE) と重水素化ポリエチレン (d-PE) を高温の *o*-ジクロロベンゼンに溶解後、メタノールで沈殿させ分子論的に完全に混合させて実験に用いた。d-PE ( $M_w = 600,000$ ) とそれより分子量が十分に高い h-PE ( $M_w = 2,000,000$ ) と、d-PE とそれよりも十分に分子量が低い h-PE ( $M_w = 58,000$ ) をそれぞれ重量比 97:3 でブレンドさせて試料として用いた。試料を厚さ 0.5 mm のフィルムに成形し、温度条件 125°C、延伸速度 30 mm/min で同時および逐次 2 軸延伸を行った。

小角中性子散乱は、J-PARC の BL15 (TAIKAN) にて行った。非常に広い散乱ベクトル  $q (=4\pi\sin\theta/\lambda)$  領域を測定可能であり、その領域は、 $q=8.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$  から、 $1.5 \text{ nm}^{-1}$  である。検出器は、1068 本の  $^3\text{He}$ -PSD センサーからなっている。X 線散乱測定は、小角~極小角測定については、SPring-8 の BL19B2 を使用した。カメラ距離については 42 m (極小角) および 4 m (小角) であり、波長は 0.09 nm、ディテクタは Pilatus 2M である。広角 X 線散乱 (WAXS) は Nano-viewer (Rigaku 社製) を利用した。波長は CuK $\alpha$  線(0.154 nm)でディテクタは Pilatus 100k である。

### <結果>

まず、同時二軸延伸で得られる 2 2 延伸フィルムで比較を行った。広角 X 線散乱測定において、低分子量成分では、(200) の反射のピークが消失しており、結晶が面内に配向している様子を観測できた。また、分子量が高い成分では (200) のピークが完全に消失しておらず、配向がそれだけしにくいことがわかった。Fig. 2 に示す通り、小角 X 線散乱測定よりラメラ構造を評価した。未延伸フィルムでは、37 nm の長周期を持っていたが、高分子量成分が含まれるフィルムにおいては、長周期は 31.9 nm となり、分子量 5.8 万の試料では 33.0 nm となった。一方、小角中性子散乱より長周期の大きさを評価すると、分子量が高い成分が 31.1 nm、分子量が低い成分が 32.5 nm となり、ほぼ傾向は一致した。低分子量成分は長周期がより大きくなる傾向については、X 線散乱と中性子散乱の結果が一致していた。一方、一軸延伸によって得られた試料について考察する。X 線散乱では長周期の大きさはほぼ変化しないが、中性子散乱測定においては、分子量が低い成分の構造が強調されるため、Tie-chain によって、長周期が小さくなる傾向があった。すなわち、同時 2 軸延伸と 1 軸延伸では分子量成分の効果は全く異なっていることがわかる。同時二軸延伸においては、ラメラ全体に分子量成分の影響が現れるため、結晶構造そのものが変化したと考えられる。すなわち、同時二軸延伸では、分子量に依らず、等方的に引き伸ばされる傾向があることがわかった。

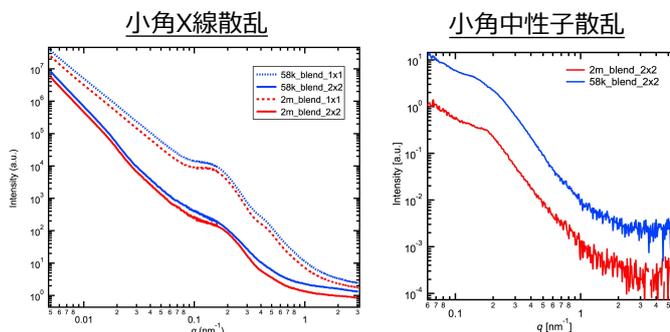


Fig. 1 SAXS (left) and SANS (right) profiles of simultaneous bi-drawn samples.