

# 量子ビームによる高分子結晶化の研究

京都大学化学研究所  
金谷利治

1. はじめに:なぜ量子ビーム？
2. 流動場に置ける高分子結晶化
  - シシケバブ形成における臨界のせん断速度
  - シシ前駆体 — 高分子量成分の役割
  - シシ前駆体の構造
  - シシ前駆体の普遍性

\*よく制御された高品位の中性子、放射光、レーザー、イオンビームなどの放射線を「量子ビーム」と呼び、量子ビームによる新しい科学技術の発展、産業利用促進などが期待されている。平成17年10月閣議決定された原子力政策大綱には、「近年の技術革新により、加速器、高出力レーザー装置、研究用原子炉等の施設・設備を用いて、高強度で高品位な光量子、放射光等の電磁波や、中性子線、電子線、イオンビーム等の粒子線を発生・制御する技術、及び、これらを用いて高精度な加工や観察等を行う利用技術からなる『量子ビームテクノロジー』と呼ぶべき新たな技術領域が形成されてきている」と述べられている。

1

## はじめに

### J-PARCの利用

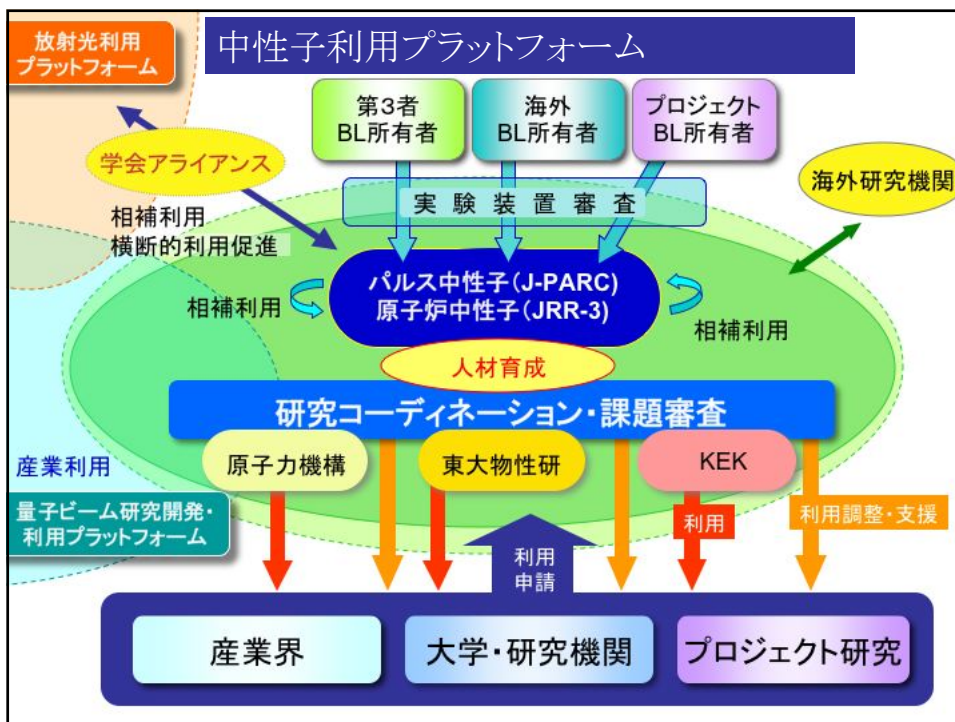
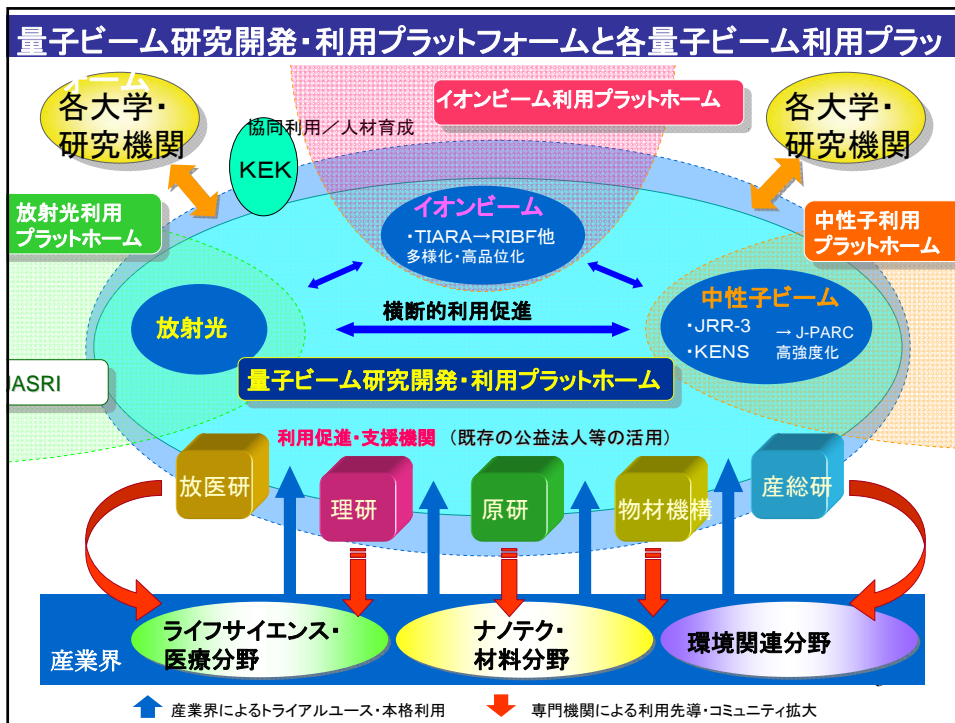
—よりよい利用のために—

- 1) J-PARCのビームラインの特徴  
(テーマにあったビームライン)  
小角、反射率、非弾性、、、
- 2) 他の中性子施設や他のSR施設との使い分け
- 3) 放射光X線、ミュオンとの使い分け

最適なビーム(手法)とは？ ==> 統一的・有効的利用

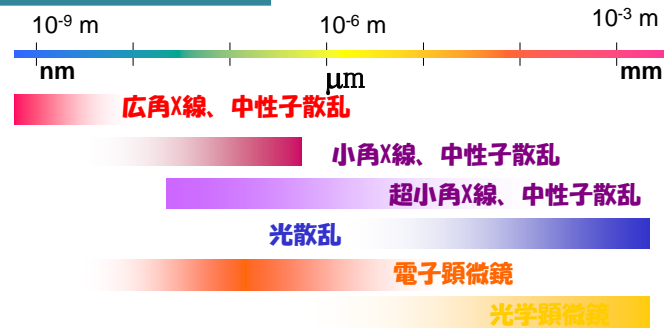
量子ビームプラットフォーム  
(施設連携、学会アライアンス)

2

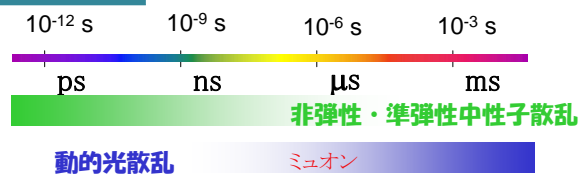


ラボ装置＋各種量子ビーム ⇒ 広い時空間での測定

空間構造 (散乱法、顕微鏡法)



ダイナミクス (分子運動):

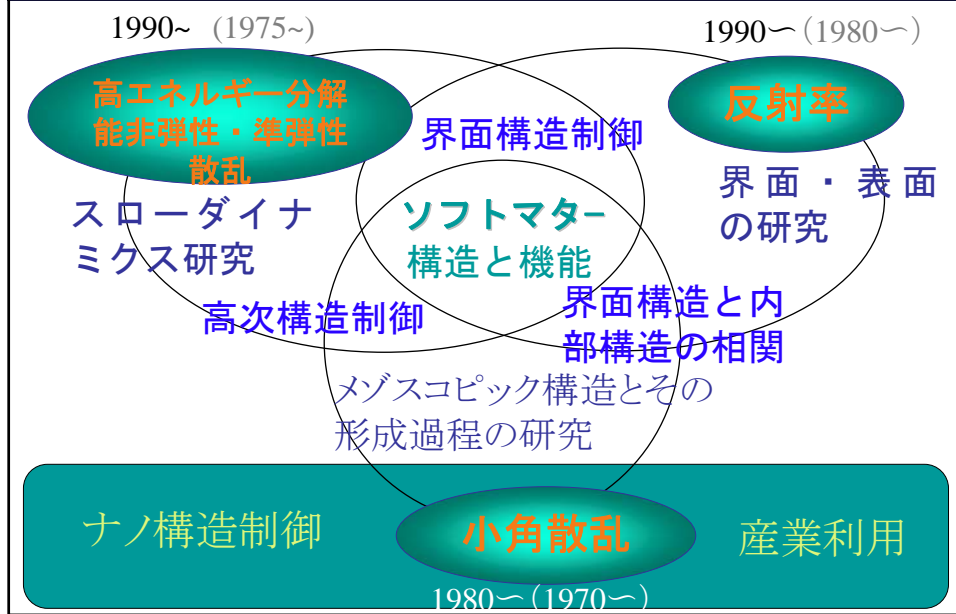


5

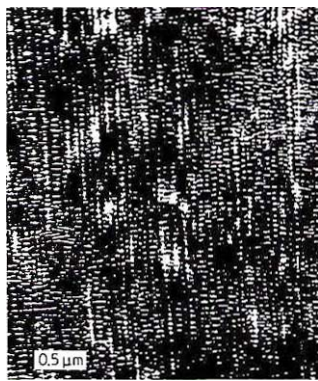
## 高分子研究における中性子散乱の特徴

- 1) 核散乱であり、散乱長密度差により散乱  
X線とは異なるコントラスト
- 2) 運動と構造が同時に観測できる
- 3) 重水素化ラベル法
- 4) J-PARCの高輝度

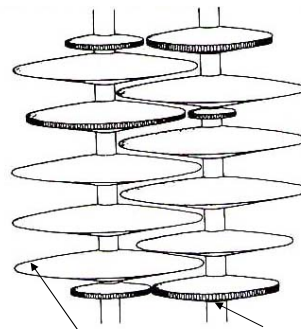
# ソフトマターの目指す方向



## 量子ビームの相補利用 高分子の流動場結晶化



熔融押し出しPE繊維のTEM写真(左)  
とシシカバブモデル(Bashir-Hill-Keller)



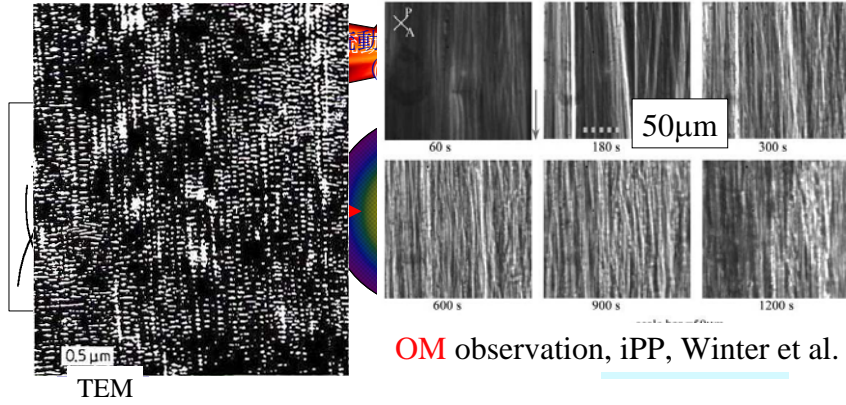
ケバブ(折たたみ鎖によるラメラ晶)      シシ(伸長鎖マイクロファイブレル)



1mm φ :240 kg  
Stronger than steel

(東洋紡提供)

## シシカバブ構造の生成機構



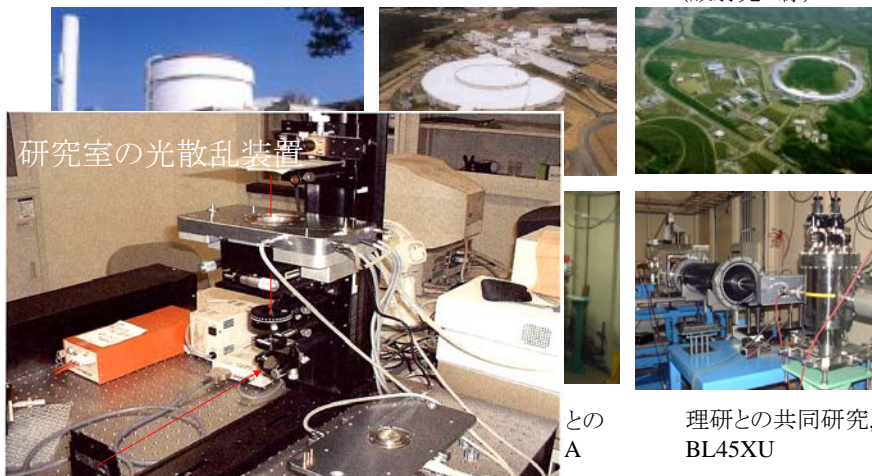
量子ビーム: 小角X線散乱、小角中性子散乱、広角X線散乱、  
偏光解消光散乱、光学顕微鏡  
(広い空間スケール  $1\text{\AA} \sim 100\ \mu\text{m}$ )

## 最新の量子ビームで最高の情報を得る

東海村原子力機構  
JRR-3原子炉(中性子)

つくば、高エ研  
フォトンファクトリー  
(放射光X線)

西播磨、SPring-8  
(放射光X線)



小角中性子散乱装置  
(ナノスケール)  
シアセル



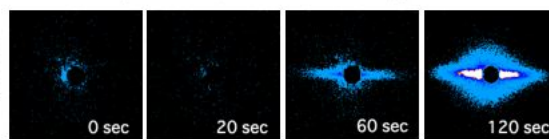
シアセル(西田)

原研改3号炉  
(東海村)

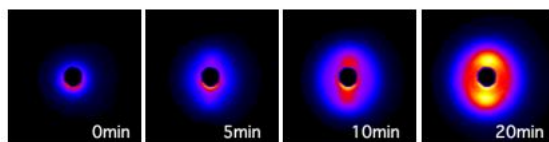
広い空間スケールで構造形成を観る

DPLS: ミクロンスケールのシシ生成

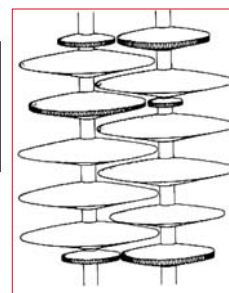
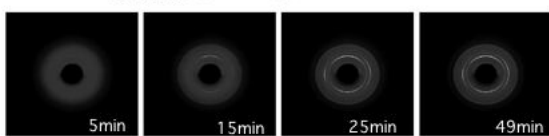
流動



SAXS: 数十ナノメートルスケールのケバブ生成



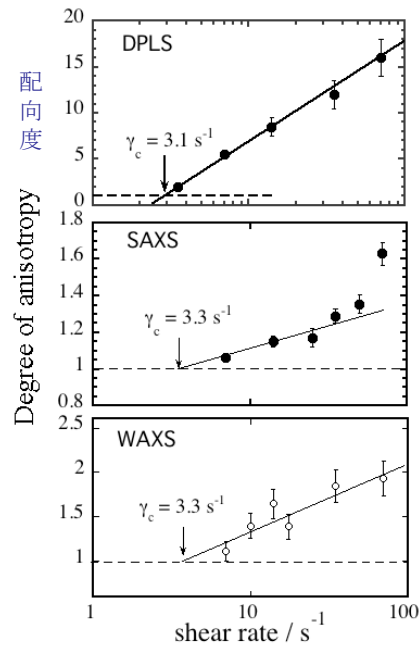
WAXS: 結晶格子の生成



## 配向度に対するせん断速度依存性 WAXS (iPP)

配向結晶化するためには、臨界のせん断速度が存在する  
→ダイナミクス的重要性

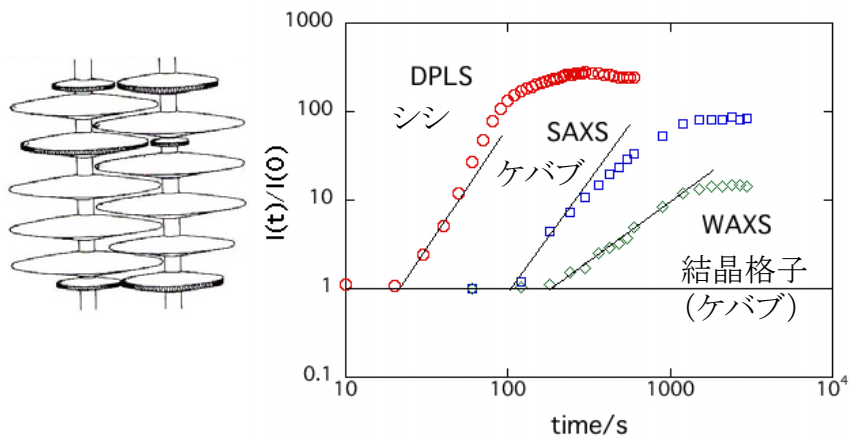
SAXSやDPLSにおける臨界せん断速度にほぼ等しい



## 立ち上がり時間の比較

偏光解消光散乱 (DPLS)、小角X線散乱 (SAXS)、広角X線回折 (WAXS)

Shear rate = 70 s<sup>-1</sup>, strain = 7000 % iPP



シシ前駆体が結晶化以前に出現。ケバブ配向はシシに支配される

## 高分子量成分の役割

### 超高分子量成分の添加効果

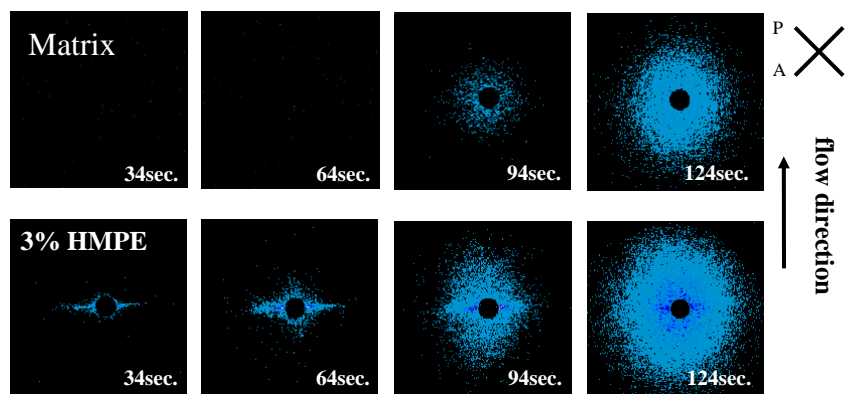
Polyethylene (PE),  $M_w = 58,600$ ,  $M_w/M_n = 8.1$

Polyethylene (PE),  $M_w = 2,000,000$ ,  $M_w/M_n = 12$

$C_{HMPE} = 0, 0.2, 0.5, 1.0$  and  $3.0$  wt %

15

### 超高分子量添加の効果 (時分割偏光解消光散乱測定)



shear rate  $4 \text{ s}^{-1}$ , strain 1600%,  $T = 129^\circ \text{ C}$   
(この条件では、マトリックス高分子は異方性散乱を示さない)

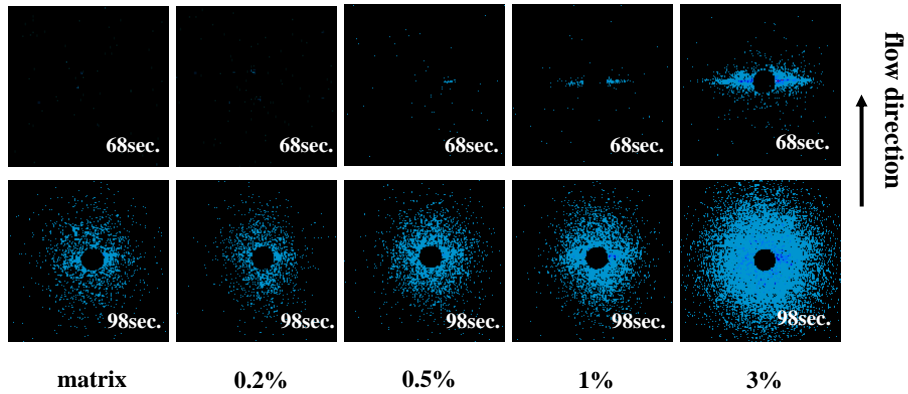
16



## 超高分子量成分の濃度効果

Shear rate =  $4 \text{ s}^{-1}$ , strain = 3200%, T=129 ° C

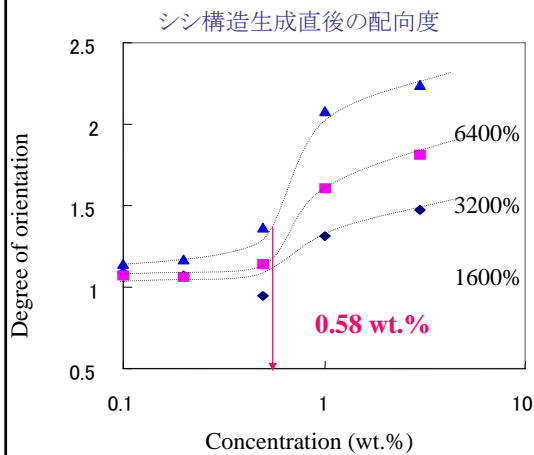
$1.41 \times 10^3 \text{ nm}$



臨界濃度  $C = 0.5 \text{ wt}\%$

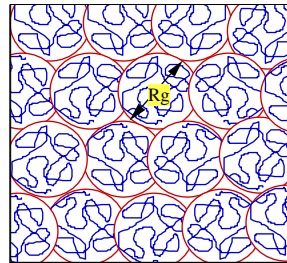
17

## 配向度の超高分子量成分濃度依存性



臨界濃度  $C_c = 0.58 \text{ wt}\%$

超高分子量成分のオーバーラップ濃度  
= 0.183 wt %

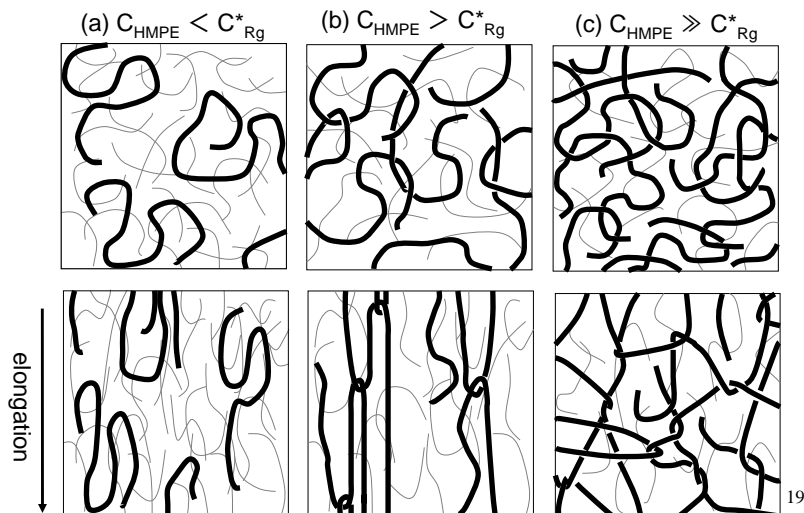


$$C_c / C_{Rg} = 3.2$$

からみ合いが効く

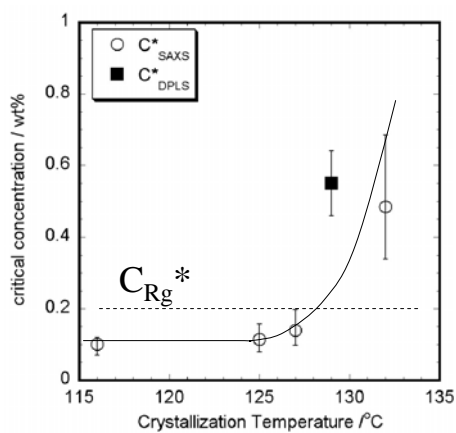
18

## シシ前駆体の初期生成機構



19

## 臨界濃度の温度依存性 SAXSによる決定



温度が下がると、接触濃度より小さくなる。

必ずしも平均の分子量では決まらない。有効な分子量が存在する。

結晶化速度と  
緩和速度の兼ね合い

融点近傍では結晶化速度の温度依存性が大きい、緩和速度の温度依存性は小さい。

核形成速度の温度依存性

$$v_{nuc} \approx \exp\left(-\frac{k\sigma^3 v_m^2}{kT(\Delta h_m^f)^2(T_m^\infty - T)^2}\right)$$

緩和速度の温度依存性

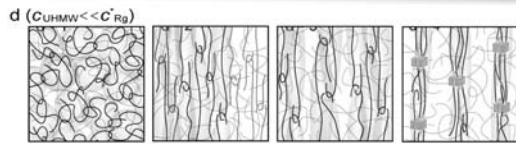
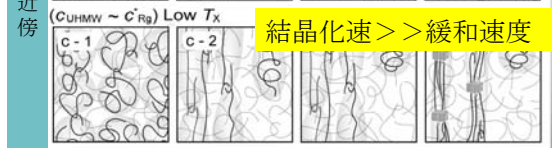
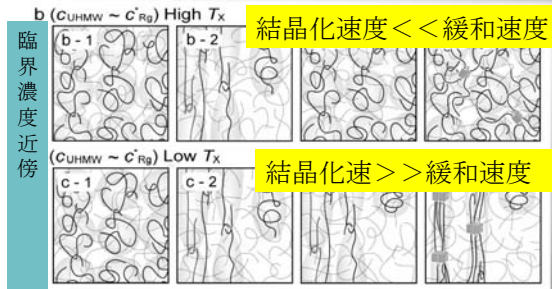
$$1/\tau_r \sim \frac{\exp(C_1(T - T_0))}{T - T_0 + C_2}$$

116° C と 132° C の速度比

結晶化速度 1000:1

緩和速度 1:1.33

臨界濃度の温度依存性  
結晶化速度と緩和速度の兼ね合い



シシケバブ構造は 超高分子量成分添加で加速される

高分子量成分の役割？

小角中性子散乱 (SANS)

H/Dブレンドで散乱コントラストを強化できる

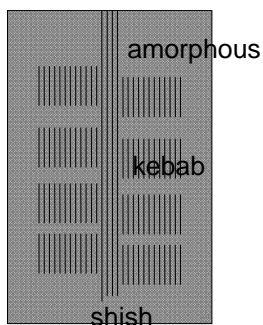
SANS 測定:

軽水素化超高分子量成分を3%含む重水素化PE  
の一軸延伸試料

HMW h-PE	2,000,000	2.8 wt %
LMW d-PE	195,000	97.2 wt %

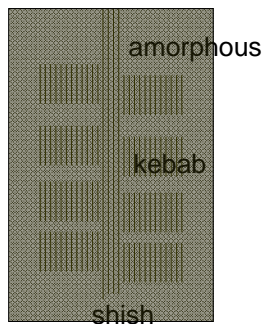
## 散乱コントラスト H/D PE ブレンド

SAXS



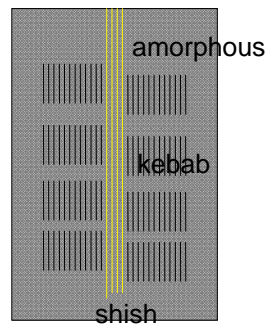
(電子密度差)

SANS



HMW h-PEの  
均一分散

SANS



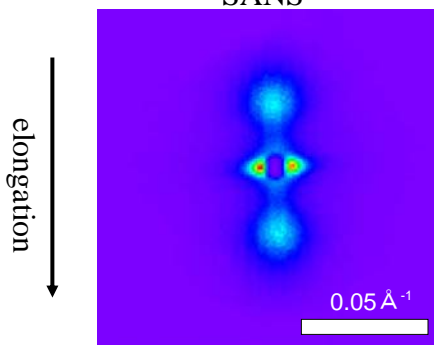
HMW h-PEが  
シシを形成している

超高分子量成分が系に均一分散しているかそれともシシを形成しているかを判断できる

23

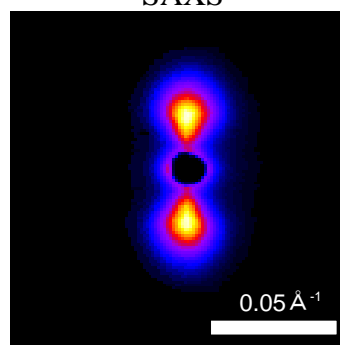
## SANS and SAXS

SANS



シシが観測される

SAXS

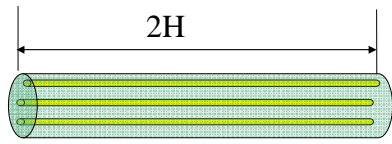


シシが観測されない

シシ構造は高分子量成分で形成されている

24

# 多重コア-シェルモデル



shell cylinder with  $R_{shell}$   
core cylinder with  $R_{core}$

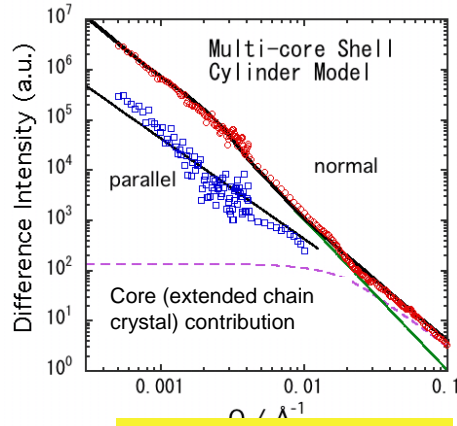
コアシリンダーの本数 =  $n$

散乱関数

$$I(Q) = [f_l A_l(Q, R_l, H) - n f_s A_s(Q, R_s, H)]^2$$

$$A_i(Q, R, H) = \frac{\sin(Q_z H)}{Q_z H} \frac{2J_1(\sqrt{Q_x^2 + Q_y^2} R_i)}{\sqrt{Q_x^2 + Q_y^2} R_i}$$

( $i = l, s$ )

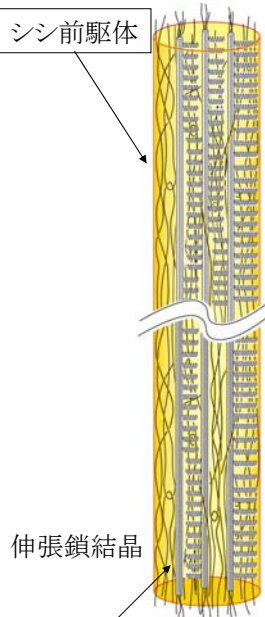


$2H = 12 \mu\text{m}$   
 $2R_{shell} = 2 \mu\text{m}$   
 $2R_{core} = 9 \text{ nm}$   
 Number of core cylinders = 3

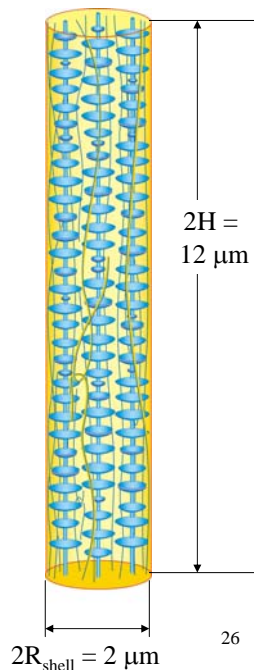
延伸試料におけるシシケバブ構造の階層構造

せん断流動結晶化と同様なミクロンスケールの前駆体

なぜこのような大きな構造が必要か？  
前駆体の存在



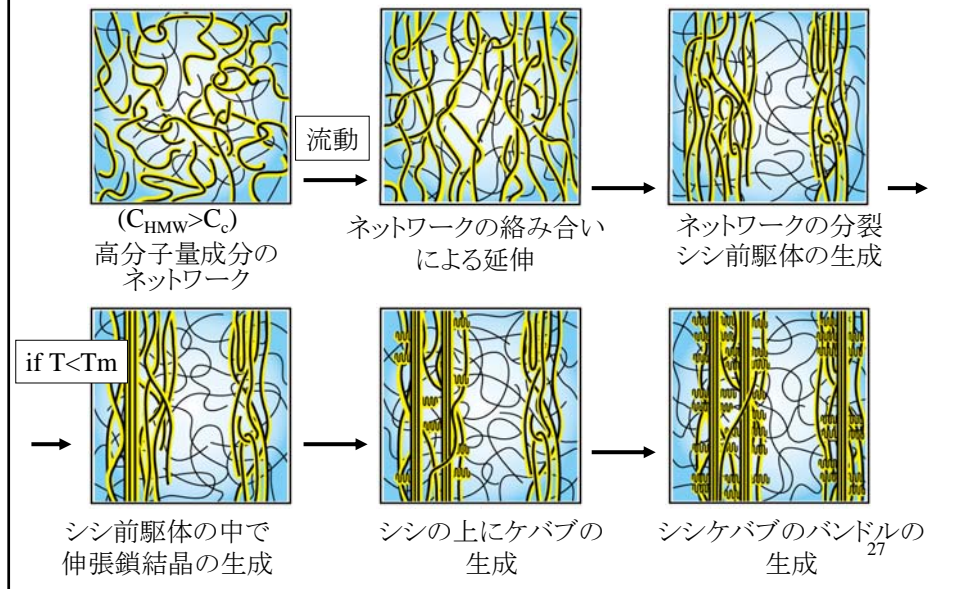
$2R_{core} = 9 \text{ nm}$



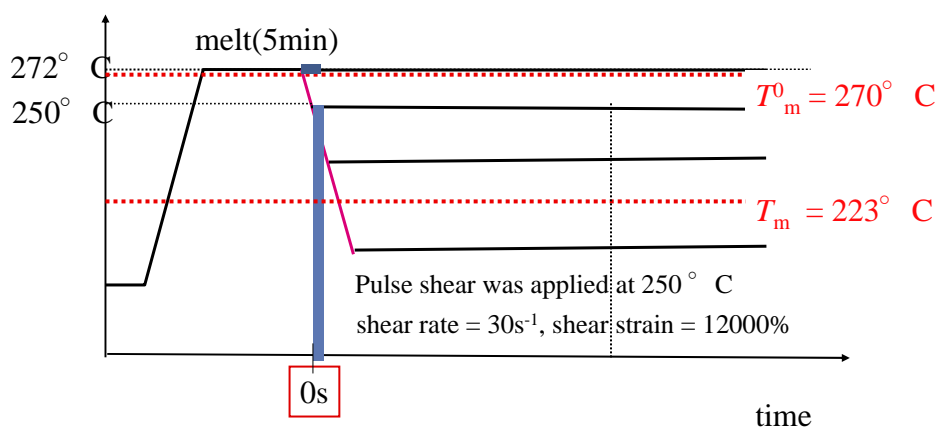
$2R_{shell} = 2 \mu\text{m}$

26

## シシケバブ生成機構 ( $C_{HMW} > C_c$ )



## 偏光解消光散乱と偏光顕微鏡観察

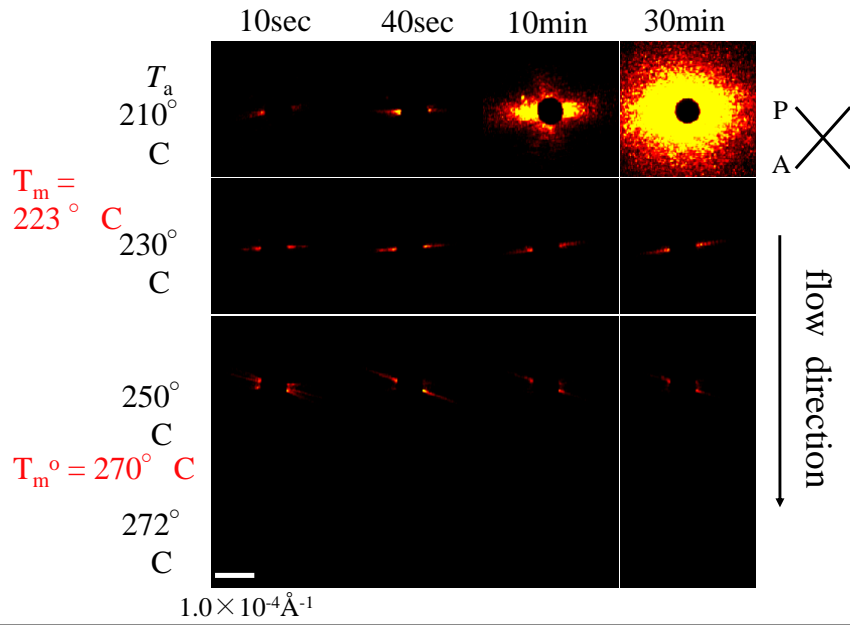


試料: アイソタクチックポリスチレン (iPS)

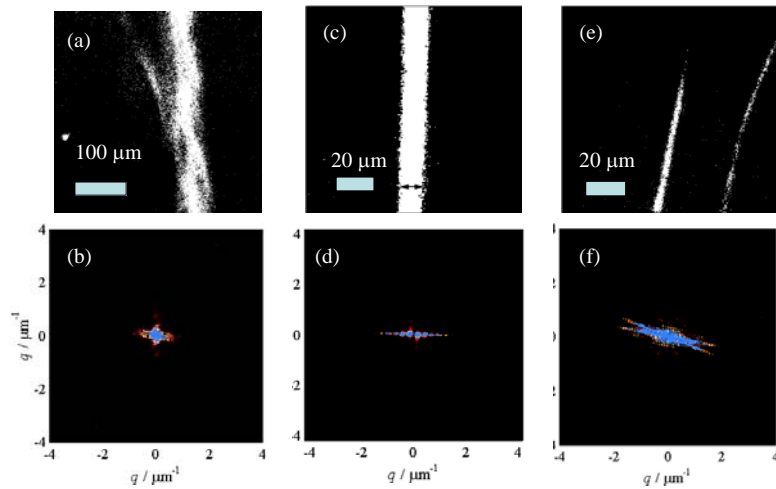
分子量:  $M_w = 400,000$ ,  $M_w/M_n = 2.0$

融点: 223° C, 平衡融点: 270 ± 5° C (本実験で決定)

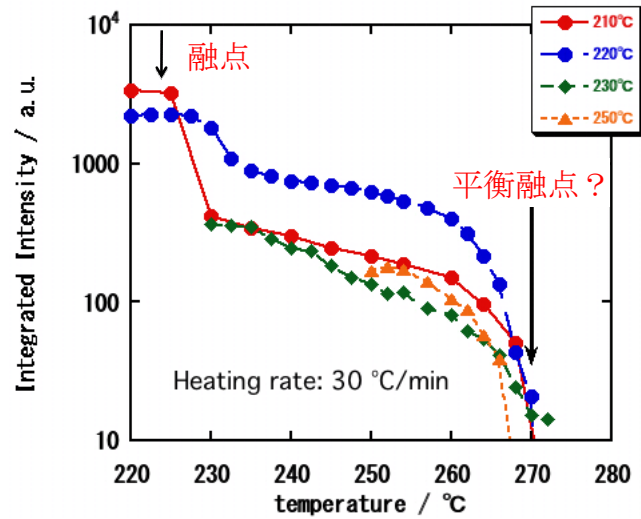
## 偏光解消光散乱パターン



## 顕微鏡観察とフーリエ変換像



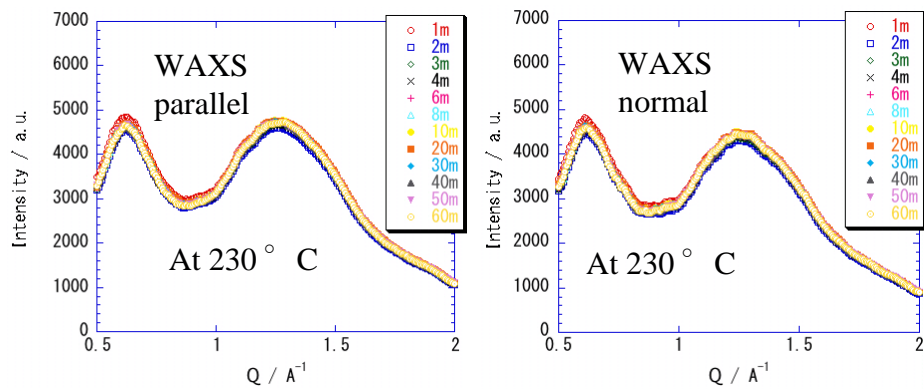
## 融解過程における散乱強度の変化



31

## WAXS測定

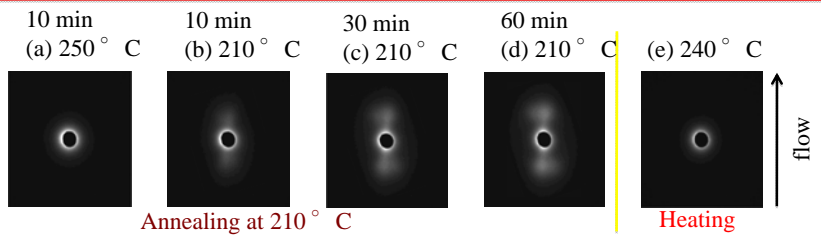
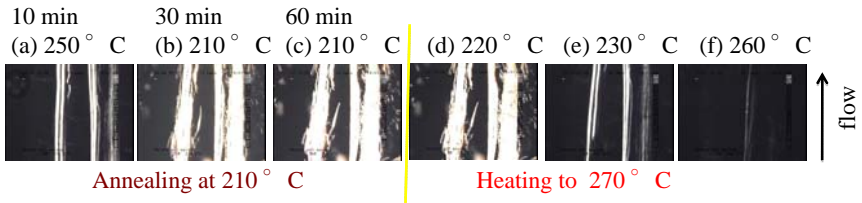
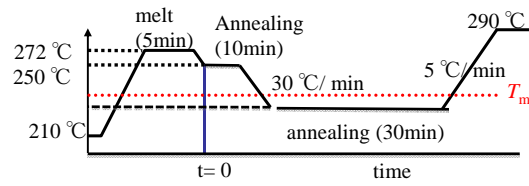
通常の測定では、結晶構造は確認できない



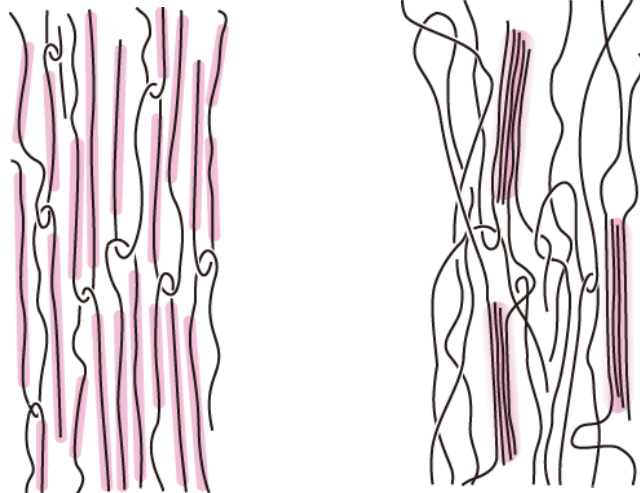
$T_c = 250 \text{ } ^\circ \text{C}$



前駆体生成後結晶化、その後昇温



配向物 (string-like structure)とは？



1) 液晶的構造による安定化

2) ECCを含むフリンジドミセル構造

## 量子ビームによる流動結晶化のまとめ

オングストロームから  $\mu\text{m}$  スケールの構造形成について調べた。

- 1) **伸長**が重要: 加えた流動条件と緩和時間の兼ね合い  
分子量効果、絡み合い
- 2) **配向構造**(シシ)の生成: 結晶化速度と緩和速度の兼ね合い  
核形成速度、緩和過程を支配する因子
- 3) **前駆体**の形成の重要性 ( $\mu\text{m}$ ): 通常の融点以上でも生成  
前駆体生成の機構はまだ不明確
- 4) シシケバブの生成機構には種々ある。