ノート

樹脂の特性に影響を及ぼす化学構造の解析技術の確立

永井　直人*　岡田　英樹*　天城　裕子*　幸田　貴司*　大川原　真*

Study of the Hierarchical Structures in Polymers

NAGAI Naoto*, OKADA Hideki*, AMAKI Yuko*, KODA Takashi* and OKAWARA Makoto*

1. 緒　　言

樹脂の力学強度や表面特性は究極的には分子構造に由来していると考えられる。しかし，樹脂に対しては，局所的な官能基レベルの構造のほか，コンフォメーションや結晶性・配向性，モルフォロジーといったやや粗視的な構造も大きく影響するといわれている。すなわち，樹脂の階層構造の中でマクロな特性はどの構造と深く関係しているかを把握することが重要である。

我々は，これまで工業製品のトラブル解析に利用するという観点から，樹脂の加熱段階での構造変化をデータベース化して利用してきた。今後は，構造分析によって力学特性や耐久性などマクロな特性を予想できるようなデータベース化の構築を目指しているが，上述のような階層構造をとる樹脂に対しては，本アプローチは非常に挑戦的であり膨大な時間を要するものであると思われる。さらに，一つの評価項目でそれぞれの階層構造を俯瞰することは不可能である。

そこで，データベース化の第 1 ステップとして，種々の樹脂の赤外，ラマン，X 線回折や SEM 観察を行い，マクロな特性との相関を検討することとした。本稿では，高密度ポリエチレン（HDPE）および低密度ポリエチレン（LDPE）を評価した結果を示すこととした。

また，それぞれの測定においても種々のモードで測定を行っているが，本稿では，一部のデータのみを示す。

＊　下越技術支援センター

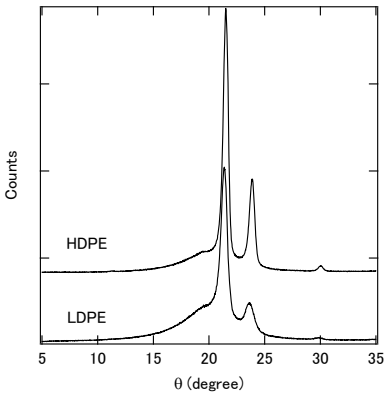

図 1　X 線回折の測定結果

2. 測定と結果

2.1 測定

試料は HDPE はディアライト PE20/＃，LDPE はコウベポリシート EH を用いた。いずれも添加剤なしの無配向のグレードである。この 2 種のサンプルは明らかに外観や硬さにおいて明確な違いがある。これらに対して赤外，X 線回折および SEM 観察を行った。マクロな特性との関連を意識した場合は，試料に摂動をかけた場合の構造変化を見ることも有効である。ここでは引っ張り試験を行い破断させた場合に分子構造がどうなるかについても調べた。

2.2 結果および考察

図 1 には X 線回折の結果を示した。21°，24°付近に認められる鋭い回折ピークは結晶によるもので，20°付近の幅広のピークは非晶によるものである。これらのピークの全体の積分強度に対する結晶ピークの積分強度の相対比から結晶化度を評価することができる。本サンプ

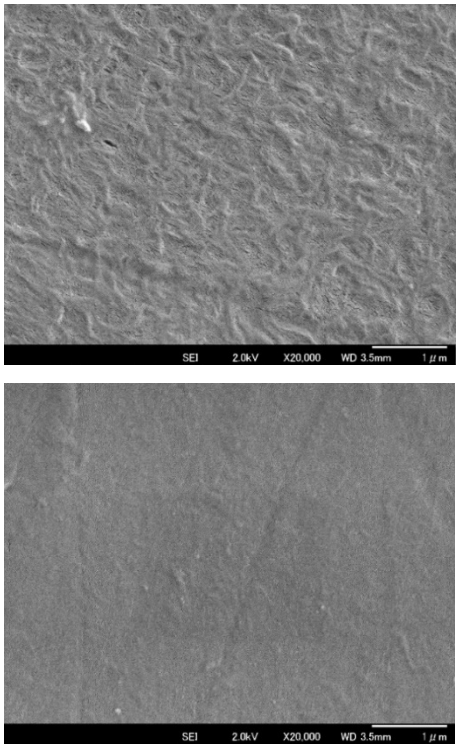

図 2　SEM 像（上：HDPE，下：LDPE）

ルに対する測定結果では HDPE では 60%，LDPE では 35%という結果であった。さらに結晶ピークが LDPE では HDPE に比べて低角側にシフトしていることから結晶ドメインの分子鎖間隔が LDPE で大きくなっていることが示唆される。

図 2 には SEM 観察像を示した。HDPE では球晶と思われる構造体が認められるが，LDPE では HDPE より観察されにくい。

図 3 には CH 変角振動（1470cm^{-1}付近）および wagging モード（1360cm^{-1}付近）領域の赤外分光スペクトルを示した。このスペクトルには試料を引っ張って延伸破断させた場合の延伸方向に垂直（⊥）な偏光スペクトルと延伸方向に平行（//）な偏光スペクトルも同時に示した。未延伸スペクトルにおいて CH 変角振動は，HDPE では明確に 2 本に分裂しており結晶性が高いことを伺わせる。さらに 1450-1420cm^{-1} 付近のショルダーが LDPE で相対的に強く，より多くのゴーシュのコンフォメーションが存在す

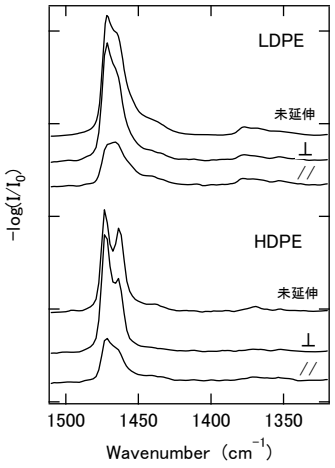

図 3　赤外スペクトル結果

ることが分かる。延伸すると延伸垂直方向では wagging モードに対して相対的に変角振動が強くなり，延伸方向では wagging モードの方が相対的に強くなっている。wagging モードが主鎖方向の振動であり，変角振動が主鎖と垂直方向の振動ベクトルを有すると考えると，延伸によって主鎖方向に分子が配向していることを示していると考えられる。また，延伸垂直方向では延伸によって 1470cm^{-1} 付近のトランスコンフォメーションに比べてゴーシュコンフォメーションが減少するように見える。これは強い配向によってトランスが増加することによるものと考えられる。一方，延伸方向では相対的にゴーシュが増加しているように見える。これより，延伸によってディスクリネーションなどの欠陥構造も同時に生成されていると考えられる。HDPE は延伸しても結晶化ピークは延伸方向によらず認められている。以上の解析から，ポリエチレンでは，結晶ドメインはフィラーなどの複合材的な効果を付与していると考えられる。

3.　結　　言

(1) マクロな特性をミクロな構造と対応させるためのデータベース化の方法について考察した。

(2) ポリエチレンについてミクロな化学構造からモルフォロジーについて考察した。