

(東大院・工) ○遠藤守琉、江草大佑、(農工大院・工) 斎藤拓、  
(防衛大・理工) 萩田克美、(東大院・工、物材機構) 阿部英司

### 【緒言】

結晶性高分子材料は、分子鎖がラメラ状に規則的に折り畳まれている硬質な結晶質層と、分子鎖が無秩序に凝集した軟質な非晶質層によって構成され、これらは交互に積層した層状構造(ラメラスタック)を形成している。そのため、ラメラスタック及びそれをもとにした結晶高次構造の制御を行うことで材料特性の改善が期待される。近年一部の結晶性高分子材料において、熱延伸により高強度化が発現すると報告されている。高密度ポリエチレン(HDPE)を用いた先行研究において、熱延伸前後で結晶化度がほとんど変化していないことから、結晶化度の増大により高強度化するという一般論とは異なり、ラメラスタックの形態変化が高強度化に寄与することが示唆されている[1]。しかし、高次構造の詳細や構造変化の素過程については明らかにされていない。本研究では主に電子顕微鏡を用いた直接観察によりHDPEの結晶高次構造を調べ、高強度化に寄与する変形機構の詳細について論じる。

### 【実験方法】

HDPEペレットを180℃で押出成形し、配向HDPEフィルム(溶融押出試料)を作製した。溶融押出試料に対して100℃、5mm/minの延伸速度で延伸倍率100~400%の熱延伸を施し、熱延伸試料を得た。また、熱延伸を超臨界CO<sub>2</sub>下(圧力5MPa、含浸時間1h)で行うことで、超臨界延伸試料を得た。得られた試料に対して、X線回折測定および透過型電子顕微鏡(TEM)により高次構造を調べた。TEM観察のために、フィルム試料をマイクローム法により薄片化した後、四酸化ルテニウム水溶液を用いた染色を行なった。

### 【結果】

図1にHDPEの溶融押出試料と熱延伸試料のTEM明視野像および、パワースペクトラム中の特定周波数領域より再生した逆フーリエ変換像を示す。TEM像中に結晶層と非晶層により構成される層状のラメラスタックが観察される(図1(a))。ラメラスタック内のコントラストを強調した逆フーリエ変換像より、溶融押出試料では長いラメラから成るラメラスタックが押出方向に配列した構造を形成していることが確認できる(図1(b))。熱延伸により図1(a),(b)で示されたラメラスタックの構造が変化して、低延伸倍率ではラメラの配列が延伸方向に対して局所的に乱れた構造になり、延伸倍率400%では短いラメラから成るラメラスタックが延伸方向に配列した構造になることが明らかになった(図1(c),(d))。このようなTEM観察の結果から、既報[1]の小角X線散乱(SAXS)測定の結果から示唆された熱延伸に伴う構造変化の実態を明確にすることができた。また、超臨界延伸すると、熱延伸とは異なる構造変化が生じる。例えば延伸倍率100%において熱延伸試料では現れなかった4点状のSAXSパターンが現れ(図2(a))、TEM明視野像から長いラメラから成るラメラスタックが延伸方向に配列せずに乱れている構造が観察された(図2(b))。以上の結果から、延伸方法の違いにより、高次構造の変形機構が異なり、異なる高次構造が形成されることがわかった。

### 【参考文献】

[1] T. Murayama *et al.*, Polymer, **236** (2021), 124343.

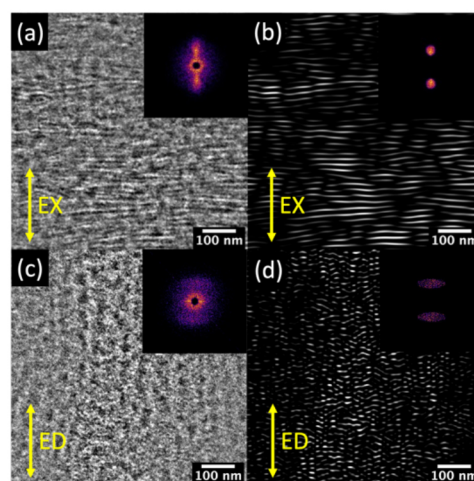


図1 溶融押出試料((a),(b))・熱延伸試料(延伸倍率400%)(c),(d)のTEM明視野像および逆フーリエ変換像 EX・EDはそれぞれ押出方向と延伸方向

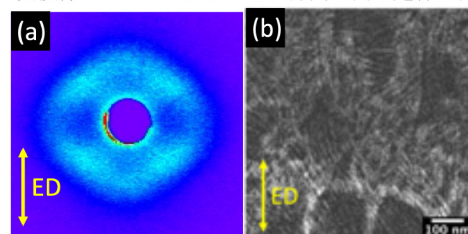


図2 超臨界延伸試料(延伸倍率100%)のSAXS像とTEM明視野像 EDは延伸方向

Microstructure of crystalline polymer strengthened by heat elongation

○Mamoru ENDO<sup>1\*</sup>, Daisuke EGUSA<sup>1</sup>, Hiromu SAITO<sup>2</sup>, Katsumi HAGITA<sup>3</sup>, Eiji ABE<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656, JAPAN <sup>2</sup>Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16, Nakacho, Koganei-shi, Tokyo, 184-8588, JAPAN <sup>3</sup>National Defense Academy of Japan, 1-10-20, Hashirimizu, Yokosuka-shi, Kanagawa, 239-8686, JAPAN <sup>4</sup>National Institute for Materials Science, 1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki, 305-0047, JAPAN

\* TEL&FAX:03-5841-8857 Email:endo@stem.t.u-tokyo.ac.jp