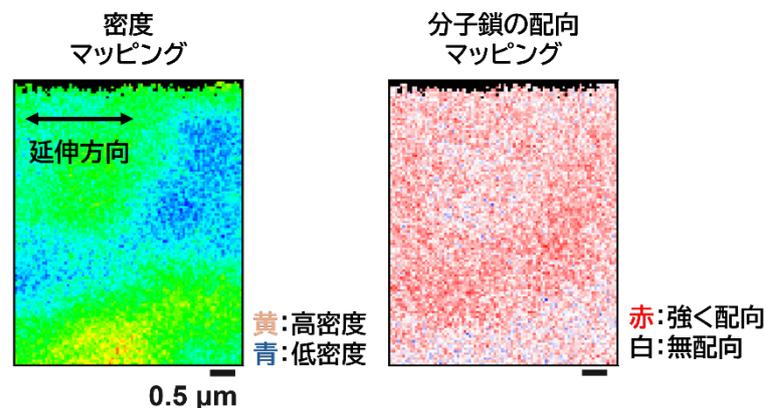


放射光で可視化した延伸ポリエチレン内部における不均一変形

概要

ポリエチレン (PE) は、その優れた機械的特性と成型性から、レジ袋などの日用品や自動車部品に幅広く使用される結晶性高分子です。結晶性高分子は、ナノメートル(nm)からマイクロメートル(μm)にわたる極めて複雑な「階層構造」を形成することが知られています。PE は引っ張った際に階層構造に伴い複雑な変形挙動を示し、数百 nm (サブミクロン) スケールにおいて不均一変形が起こることが X 線散乱測定から示唆されていました。

こうした階層構造と機械的性質の関係、特に材料の強度や耐久性を左右する「降伏挙動」の解明は、材料設計において極めて重要です。そこで、京都大学化学研究所 荒川勝利 博士課程学生、中西洋平 助教、竹中幹人 教授、ならびに三井化学株式会社からなる研究グループは、大型放射光研究施設 SPring-8 での X 線散乱測定および高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 物質構造科学研究所のフォトンファクトリーにおける走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) を組み合わせた解析を実施し、延伸した PE 内部における構造の変形挙動を評価しました。その結果、延伸によって生じる、サブミクロンスケールにおける密度揺らぎの可視化に成功しました。特に、密度の低い領域 (フィブリル間) で優先的に分子鎖が延伸方向に配向し、結晶の破壊が先行して起こることを実空間で明らかにしました。さらに延伸過程が進むと、この配向や破壊が高密度領域 (フィブリル) に伝播するといった、空間的な結晶化度分布に依存した、段階的な変形挙動を起こすことを明らかにしました。本研究は、階層構造が変形に与える影響を実空間で捉えた画期的な成果であり、高機能な高分子材料の設計指針となることが期待されます。本研究成果は、2025 年 11 月 14 日に米国の国際学術誌 「Macromolecules」 にオンライン掲載されています。



延伸ポリエチレン(PE)を走査型透過X線顕微鏡(STXM)で観察。密度マッピングと分子鎖の配向(向き)マッピングを比較することで、低密度(低結晶化度)領域において優先的に分子鎖が配向する、不均一変形を可視化した。

1. 背景

ポリエチレン (PE) [注 1]は、その優れた機械的特性、成形性を有し、安価で軽量であることから、レジ袋やバケツといった日用品から、自動車部品などの産業部品まで、幅広い用途で用いられる汎用プラスチックです。PE は結晶性高分子[注 2]でもあり、結晶部と非晶部が混在した、ナノメートルからマイクロメートルにわたる極めて複雑な階層構造[注 3]を形成することが知られております (図 1)。結晶性高分子は延伸した際、ある延伸比において、延伸時に掛かる応力が減少、または変化しない降伏挙動が観察され、材料の強度や耐久性に関連していると考えられています。これまで、このような降伏挙動に関して、X線散乱測定により、nm スケールの構造変化が調べられてきましたが、近年、数百 nm の空間域 (サブミクロンスケール) における構造の変化が調べられるようになりました。X線散乱測定から、PE の延伸過程において、結晶化度の異なる領域において変形量が異なる、サブミクロンスケールにおける不均一変形が起こることが示唆されており、これが結晶性高分子の力学挙動に大きな影響を与えることが分かってきました。しかし、X線散乱測定では内部の構造を直接観察できず、間接的な情報をもとに変形挙動を調べるにとどまっていた。そのため、実空間における、内部構造の変化を直接観察し、降伏挙動に付随する構造変化メカニズムを明らかにすることが不可欠です。

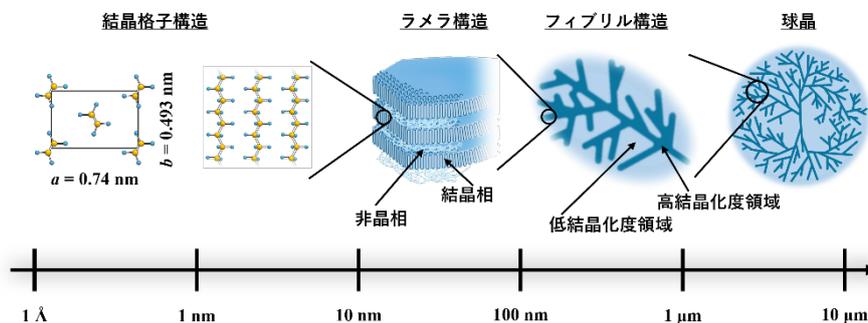


図 1. 結晶性高分子において形成される階層構造

2. 研究手法・成果

PE 試験片の機械的特性と構造変化の相関を明らかにするため、大型放射光施設 SPring-8[注 4]で、室温下で引張試験を行いながら同時に測定する、放射光時分割 X線散乱測定[注 5]を実施しました。その結果、サブミクロンスケールにおける不均一変形が起こる延伸比において、延伸方向に沿う高分子鎖の配向と結晶が壊れる機械的溶融が起こることが明らかになりました。この現象が実空間でどのように起こるのかを明らかにするため、上記の延伸比まで引張した PE を高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 物質構造科学研究所のフォトンファクトリー[注 6]における走査型透過 X線顕微鏡 (STXM) [注 7]で観察し、X線散乱測定の結果と組み合わせて評価しました。その結果、実空間において、延伸誘起

密度揺らぎを観察することに成功し、フィブリル構造のような高密度（高結晶化度）領域よりも、フィブリル間に存在する低密度（低結晶化度）領域において優先的に延伸方向に分子鎖が配向し、結晶の破壊も起こることが明らかになりました（図2）。さらに、延伸過程が進行すると、この配向や破壊が高密度高結晶化度領域に伝播するといった、空間的な結晶化度分布に依存した、段階的な変形挙動を起こすことを明らかにしました。本研究は、X線散乱測定と組み合わせることにより、PEの延伸過程における不均一な変形挙動をSTXMの実空間観察から明らかにした成果です。

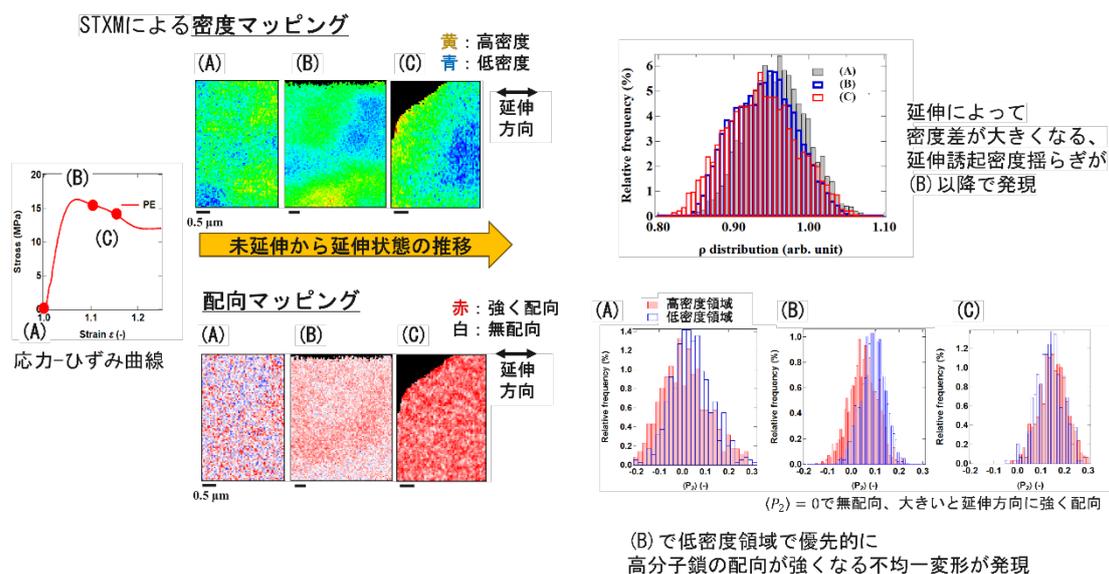


図 2. STXM による、実空間における PE の密度、高分子鎖配向の評価結果

3. 波及効果

本研究の結果は、結晶性高分子の延伸過程における不均一変形挙動の詳細を明らかにしただけでなく、機械的特性の向上や高寿命化に向けた材料開発の設計指針を提供すると考えています。機械的特性や寿命が向上した材料の使用は環境負荷の低減につながり、持続可能な社会の達成に貢献するものと考えています。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、本研究は、日本学術振興会（JSPS）特別研究員奨励費（JP 23KJ1338）の助成を受けたものです。X線散乱実験は大型放射光施設 SPring-8 の BL03XU（2023A7214、2023B7263）にて実施されました。また、STXM 測定は、フォトンファクトリーの BL-19A（2020G091、2021G680）にて行われました。

<用語解説>

[注1]ポリエチレン (PE) :機械的特性、成形性、耐薬品性に優れた汎用プラスチックであり、身の回りの日用品から、自動車部品まで幅広い用途で用いられる。

[注2]結晶性高分子 :分子鎖が規則正しく並んだ結晶部分と、バラバラに配列した非晶部分から成る高分子。

[注3]階層構造 :幅広いスケールそれぞれで形成される、結晶による階層的な構造 (図 1)

[注4] SPring-8 :兵庫県にある世界最高水準の大型放射光研究施設。

[注5]放射光時分割 X 線散乱測定 : 高輝度な放射光 X 線を用いて、PE を延伸しながら、非破壊的に内部構造の変化をその場で調べる技術。

[注6]フォトンファクトリー : 茨城県つくば市にある高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 内の放射光実験施設。

[注7]走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) :放射光軟 X 線により、物質中の化学結合の状態・配向や密度分布を可視化する技術。

<論文タイトルと著者>

タイトル : STXM Studies on the Changes in the Spatial Distribution of Density and Chain Orientation of LLDPE with Strain (STXM による歪みを伴う LLDPE の密度分布と鎖配向の変化に関する研究)

著者 : Masato Arakawa, Mizuki Kishimoto, Kiminori Uchida, Yohei Nakanishi, Mikihiro Takenaka

掲載誌 : Macromolecules DOI : <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5c02302>