

2012A1608

BL19B2

小角 X 線散乱法を用いたバイオプラスチックの加熱時の
ナノ構造評価
Study on Nanostructure of Bio-Based Plastics in Heating Process
Using Small-Angle X-ray Scattering (SAXS) Technique

八木 康洋^a, 小林 栄司^a, 松葉 豪^b, 乳井 樹^b
Yasuhiro Yagi^a, Eiji Kobayashi^a, Go Matsuba^b, Tatsuki Nyuu^b

^a日立化成工業(株), ^b山形大学
^aHitachi Chemical Co., Ltd., ^bYamagata University

バイオプラスチックであるポリ乳酸/ポリプロピレン複合材のサブミクロン構造と結晶構造の加熱・融解とその後の冷却過程による変化を、極小角 X 線散乱測定および小角 X 線散乱測定を用いて分析した。複合材は融解すると可視光波長領域の大きさを有する微小球晶が消失し、試料は白色から透明に変化することが分かった。また、急冷によってポリプロピレンの結晶性が低下し、徐冷では結晶ラメラ構造の層間距離が広がることを確認した。

キーワード： 小角 X 線散乱、極小角 X 線散乱、バイオプラスチック、球晶、結晶構造評価

背景と研究目的：

近年、環境問題への取り組みの中でバイオプラスチック(植物由来樹脂)が注目されている。ポリ乳酸(PLA)はその代表的なものであり、自動車用部材などの構造材料への利用が進められている^[1]。当社でもバイオプラスチックに注目して、PLA をポリプロピレン(PP)に混合した複合材料を用いた機能性プラスチックの研究開発に取り組んでいる。PLA/PP 複合材は PP 単独の使用に比べて取り扱いが困難であり、プロセスの管理が重要である。他方で近年の放射光利用技術の発展により、時間や温度による変化を評価対象にした材料分析が可能となっており、我々もプロセス管理の観点から放射光利用の研究を進めることにした。本研究では、加熱時の PLA/PP 複合材のナノ構造変化を調べることを目的として小角 X 線散乱(SAXS)測定と極小角 X 線散乱(USAXS)測定を行った。PLA/PP 複合材は加熱・急冷により白色から透明に変化する。この変化に伴う可視光領域の構造変化と数ナノの領域の結晶構造の変化を調べた。

既に我々は 2011B 期の課題研究(課題番号 2011B1845)において、テトラフルオロエチレン・ペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)を用い、その融解/冷却プロセスの条件を変えた試料の USAXS 測定を行った。この実験で、降温速度を小さくした試料は白濁しており、その USAXS プロファイルにおいて微小な球晶に由来するピークが現れること、降温速度を大きくした試料は透明で USAXS の領域に光を散乱する構造がないことを確認した。これと同様な USAXS プロファイルの差異が PLA/PP 複合材の系でも確認できると期待し、本実験を行った。

また、本実験では SAXS 領域における結晶構造(PP の結晶ラメラ構造)の変化にも注目した。課題申請時には加熱しながら測定することを提案し 9 シフトを要求したが、割り当てられたのは 6 シフトであった。そこで本実験では良質なデータを得ることを優先することにして加熱しながらの測定を行わず、融解・冷却済みの試料を用いて長時間露光の測定を行った。本研究で PLA/PP 複合材の融解におけるサブミクロン領域の球晶の変化と冷却過程における結晶構造の変化を調べ、今後さらに継続して両者の関連性を議論することによって、一連の成果をプロセスの管理に役立てようと考えている。

実験：

市販の PLA/PP 複合材を射出成型し、厚さ 1 mm の板状の試料を作成した。PLA/PP の割合は重量比で 7/3 および 3/7 である。これら板状の試料をホットプレート上で加熱し、融解を確認した後に水中で急冷した試料と、融解した後にホットプレート上で徐冷した試料を作成した。徐冷における降温速度は 3 °C/min である。ビームライン BL19B2 にて SAXS 測定と USAXS 測定を行った。

測定に用いた X 線の波長は 0.69 Å (18 keV) である。カメラ長は SAXS 測定が 2.7 m, USAXS 測定が 42 m であり、いずれもコーラージェンを用いて校正した。試料を透過した X 線を PILATUS-2M 検出器^[2]により計測し、SAXS および USAXS プロファイルを得た。露光時間は SAXS 測定の時が 10 分, USAXS 測定の時が 30 分である。SAXS, USAXS とともにバックグラウンドの測定を行い、透過率を考慮して測定データからバックグラウンドを差し引いた。

SPring-8 にて測定した試料と同じ試料で広角 X 線回折 (WAXD) 測定を行った。WAXD 測定はリガク製 X 線回折装置 ATX-G を用いて行い、使用した X 線は人工結晶によって単色化された Cu Kα1 線である。試料を反射した X 線を NaI シンチレータにより計測し、プロファイルを得た。

結果および考察：

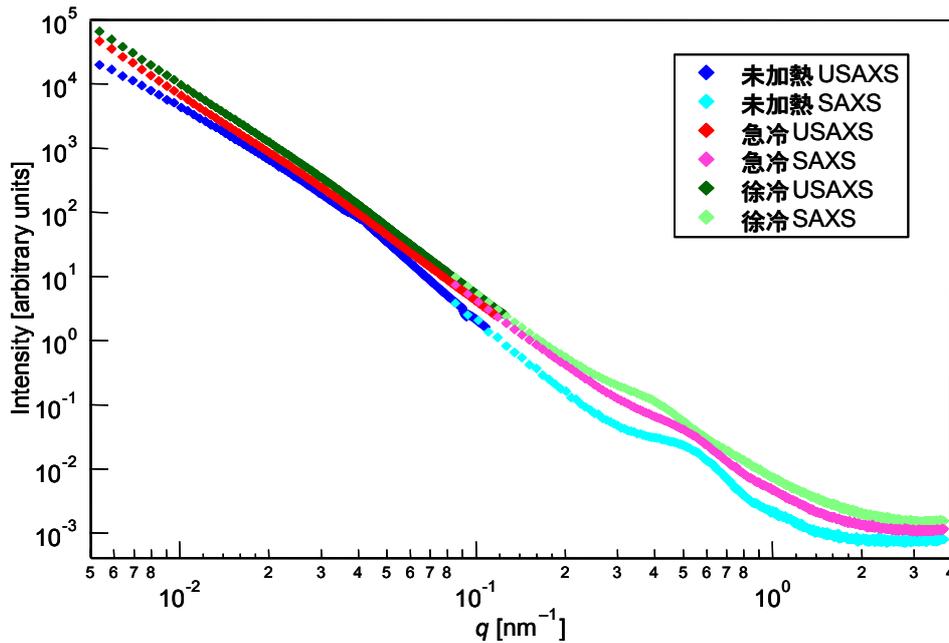


図 1. PLA/PP 複合材 (7/3) の SAXS, USAXS プロファイル

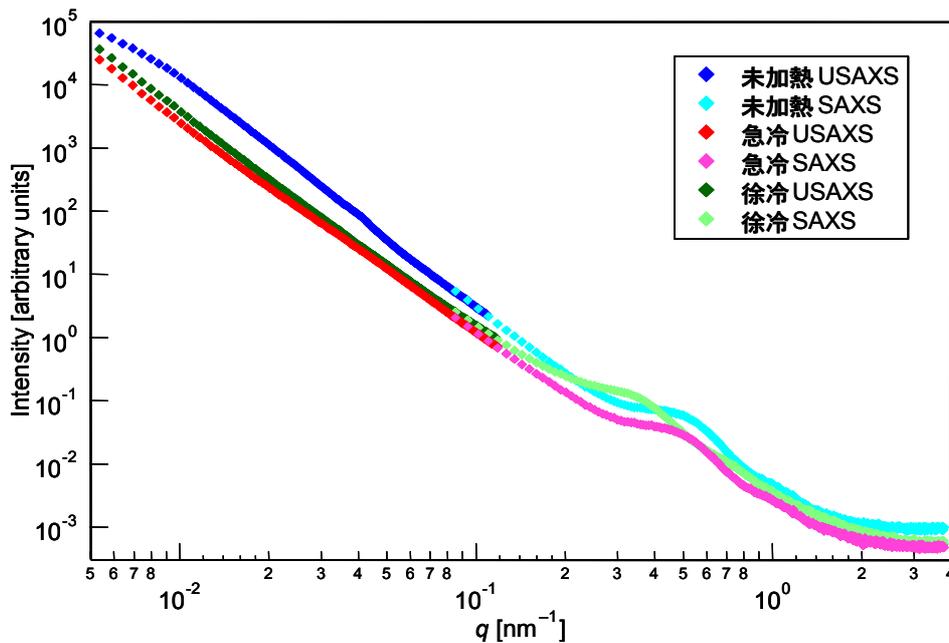


図 2. PLA/PP 複合材 (3/7) の SAXS, USAXS プロファイル

PLA/PP 複合材の SAXS, USAXS プロファイルを図 1 および図 2 に示す。図 1 は PLA/PP の比率

が 7/3 である試料の未加熱品、急冷品、徐冷品の結果であり、図 2 は PLA/PP の比率が 3/7 である試料のそれである。図 1 と図 2 のいずれの結果においても未加熱の試料で USAXS 領域全体にわたって ($q < 0.08 \text{ nm}^{-1}$) ブロードなピークが存在する。これは微小な球晶による散乱に起因すると考えられる。融解した試料では急冷、徐冷いずれにおいてもこのピークが消失しており、PLA/PP の比率が 7/3 の試料では USAXS 領域で強度が $q^{-3.4}$ で減衰し、比率が 3/7 の試料では強度が $q^{-3.6}$ で減衰している。急冷、徐冷のいずれの試料においても微小な球晶が消失し、PLA と PP のミクロンオーダーの相分離における滑らかな界面を反映した結果と考えられる。

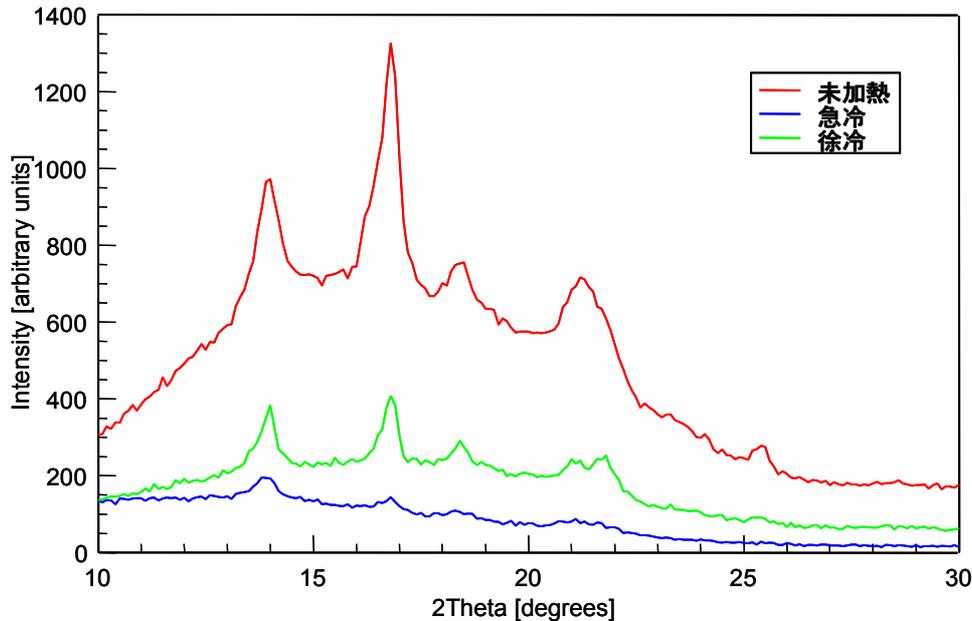


図 3. PLA/PP 複合材(7/3)の WAXD プロファイル

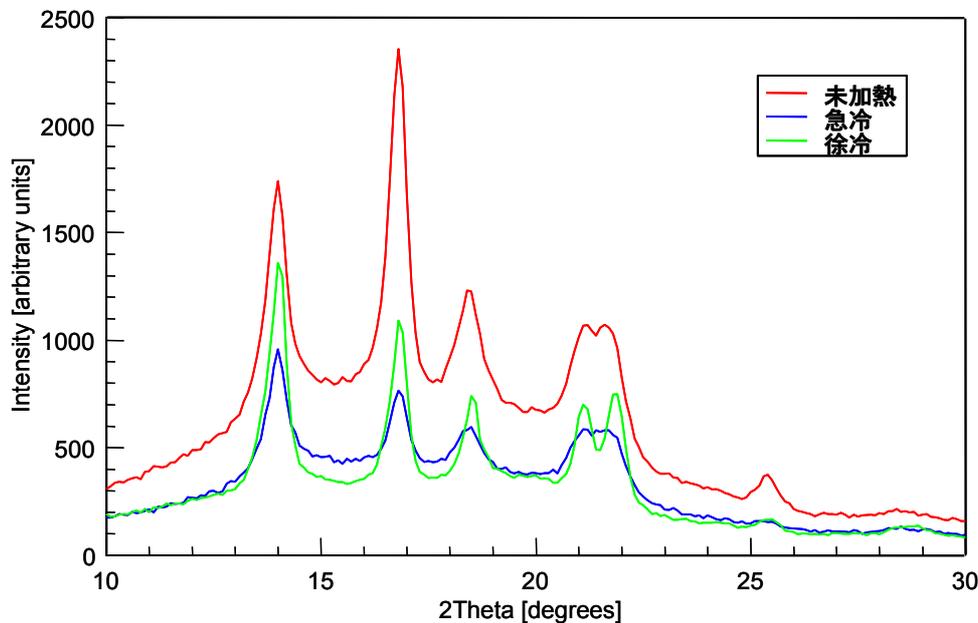


図 4. PLA/PP 複合材(3/7)の WAXD プロファイル

SAXS 領域に注目すると PLA/PP の比率が 7/3, 3/7 のいずれの試料においても未加熱品と急冷品で q が 0.5 nm^{-1} 付近と 1.0 nm^{-1} 付近に 1 次と 2 次のピークを示しており、これらは 12 nm および 6 nm の面間隔の値に対応している。これらのピークは PP の結晶ラメラ構造^[3]における 12 nm の層間距離に相当するものと考えられる。未加熱品と急冷品でこのピークを比較すると、PLA/PP の比

率が 7/3, 3/7 のいずれの試料においても急冷品でピーク強度が減少しており、融解により PP の結晶性が低下したと考察している。徐冷品では PLA/PP の比率が 7/3 の試料で q が 0.42 nm^{-1} (面間隔の値では 15 nm), 3/7 の試料で q が 0.35 nm^{-1} (面間隔の値では 17 nm) にピークが現れている。未加熱品に比べて融解・徐冷によるこれらピークのシフトは、高温で PP の結晶化が始まったために高温での結晶ラメラ構造を維持したまま再結晶が進行した結果であると考察している。

未加熱品, 急冷品, 徐冷品の結晶性を評価するため、ラボ装置により WAXD 測定を行った。結果を図 3 および図 4 に示す。いずれの試料も PP の α 構造の結晶構造による WAXD プロファイルを示している。未加熱品と急冷品を比べると PLA/PP の比率が 7/3, 3/7 のいずれの試料においても急冷品の強度が低下しており、WAXD の結果からも融解・急冷により PP の結晶化度が低下したことを確認した。未加熱品と徐冷品を比べると徐冷品で見られた 21° と 22° 付近の 2 本のピークが未加熱品では PLA/PP の比率が 7/3 の試料で 1 本に、比率が 3/7 の試料で分離の悪い 2 本になっている。図 3 および図 4 の結果から PP の結晶化度は未加熱品よりも徐冷品の方が向上していることが分かった。

図 1 から図 4 までの実験結果から得られた考察の結果を以下に記す。USAXS の測定結果は、PLA/PP 複合材を加熱・融解すると微小な球晶が消失し、PLA と PP の相分離における滑らかな界面が形成されると解釈した。この構造変化は、目視において白色から透明になる現象をうまく説明することができる。一方 SAXS, WAXD の測定では、融解の後に急冷すると PP の結晶ラメラ構造、結晶構造のいずれも結晶性が低下することがわかった。融解の後に徐冷すると結晶化に十分な時間が与えられ、PP の結晶構造における結晶化度が向上する。徐冷の時には高温で PP の結晶化が始まり、層間距離が広い高温での結晶ラメラ構造を維持したまま結晶化が進む。

今後の課題：

本研究では加熱・冷却済みの試料を用いて加熱時の変化の様子を評価したが、今後は加熱・冷却しながら USAXS, SAXS および WAXD 測定を行い、どのように球晶や結晶構造が変化するか詳細に調べようと考えている。加熱・冷却過程における球晶の消失と生成を時分割測定で観察する実験や、複合材中の PP の結晶構造変化を同様に時分割測定で観察する実験を企画している。これらの一連の実験結果をまとめ、PLA/PP 複合材のプロセス管理に役立てたい。

また、今回は結晶構造を示さない PLA の構造に関して特に注目せずに実験を進めたが、相分離構造の観察などから PLA に注目した研究も進めたい。これらの経験をもとに結晶構造を有しない高分子材料の系でも同様な実験を行い、サブミクロン領域の密度揺らぎ等の変化を調べる予定である。これらの一つ一つの成果を集めることで放射光利用によるプラスチック製品のプロセス管理を行った実績を作りたいと考えている。

参考文献：

- [1] 稲生隆嗣、高山晃文、三宅裕一、自動車技術、**65**, 47 (2011).
- [2] 豊川秀訓、SPRING-8 利用者情報、**14**, 300 (2009).
- [3] G. R. Strobl, The Physics of Polymers 3rd Ed., Springer-Verlag, NY, 2007.

© JASRI

(Received: September 6, 2012; Accepted: November 1, 2013; Published: December 10, 2013)