

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 12 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350109

研究課題名(和文) 高分子鎖の絡み合いを基点とした高次構造形成と機能発現

研究課題名(英文) Structural Formation and Functionality Expression Originated by Polymeric Molecular Entanglements

研究代表者

上原 宏樹 (Uehara, Hiroki)

群馬大学・理工学研究院・准教授

研究者番号：70292620

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円、(間接経費) 4,080,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、分子鎖絡み合いを多く含む超高分子量ポリエチレン(UHMW-PE)を対象として、これを溶融延伸する過程における「分子鎖絡み合いの位置分布」をインプロセス計測によって評価し、冷却結晶化に際して「分子鎖絡み合いを基点とした構造形成」が起こるかを検証した。また、この成形法により得られるナノ規則構造の機能発現についても検討を行った。さらに、このナノ規則構造膜に対して、結晶/非晶間の物理的剥離によるナノポーラス化処理を行ったところ、有機溶媒を一切用いることなく、ナノメートル・レベルの連通細孔がネットワーク上に広がったナノポーラス膜を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we successfully prepared the nanowrinkled PE membranes with network of 30nm-thickness homogeneous lamellae using a novel entanglement control technique composed of biaxial melt-drawing and melt-shrinking procedures, which were limited for highly entangled ultra-high molecular weight materials. Such a network arrangement of nanowrinkled lamellae spreading not only on membrane surface but also across membrane thickness improves the mechanical properties of both tensile strength and tearing strength. Subsequent cold-drawing causes delamination of the lamellar interfaces, leading to the resultant nanoporous morphology composed of passing-through channels several tens of nanometers in diameter without any solvent processing.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：分子鎖絡み合い 結晶化 ポリエチレン 超高分子量 ナノポーラス膜 薄膜 溶融延伸 医用材料

1. 研究開始当初の背景

高分子鎖の安定状態には極端に異なる2種類がある。一つは糸鞠状のランダムコイルであり、固体状態では非晶成分となる。一方、高分子鎖が規則的に折れたたんだ状態や伸びた状態で集合すると結晶相を形成する。このうち、非晶相の方がエントロピーが大きく、延伸によって分子配向を導入すると結晶相への結晶化が起こる。逆に、結晶相は融解によって分子鎖が緩和して非晶相へと転移する。すなわち、結晶相と非晶相は、延伸/緩和によって可逆的に転移する熱力学的な「連携性」を有していると言える。

これら結晶相と非晶相の配列形態は相分離構造と解釈することも可能であるが、このような nm オーダーの相構造の配列化に関する研究は主にブロック共重合体で行われており、単重合体を対象にした研究例は国内外に見当たらない。これは、ブロック重合体では各成分の化学構造の違いに起因して偏析が起こりやすく、規則的なマイクロ相分離構造が得られるのに対して、単重合体の結晶相と非晶相には基本的に化学構造の違いはないので、結晶化の過程で両相間を分子鎖セグメントが行き来してしまい、規則配列構造を得ることが難しいためである。

2. 研究の目的

超高分子量ポリエチレン(UHMW-PE)は、溶融粘度が高いために溶融状態からの延伸が可能である。以前の我々の研究より、溶融一軸延伸過程では分子鎖の配向とともに分子鎖絡み合いの解きほぐしが進行し、結果として高い力学物性を与える伸びきり鎖結晶が得られることが明らかとなっている。一方、溶液結晶化フィルムを溶融熱処理後に一軸延伸/緩和処理することによって規則的ひし形構造が得られており、これは分子鎖絡み合いの位置分布制御によるナノ規則構造形成が可能であることを意味している。そこで本研究では、これら一軸延伸を膜面全体にわたって等方的に分子配向を導入できる二軸延伸へと拡張するとともに、溶融状態で緩和処理及び開孔処理を行うことによってポリエチレン薄膜の高性能化と高機能化を試みた。また、得られた構造と気体透過性の相関を議論した。

3. 研究の方法

UHMW-PE (粘度平均分子量: 3.3×10^6) の重合パウダーを 145°C でロール成形し、得られた膜を 180°C にて溶融プレス成形した後、室温まで徐冷しフィルムを作製した。これを 4cm × 4cm の正方形に切り出し試料片とした。この試料片を延伸温度 (T_d) 150°C にて溶融二軸延伸することによって薄膜化を行い、このようにして得られた膜の物性を引張強度測定と引裂き強度測定によって評価した。また、酸素透過測定によって緩和処理膜および開孔処理膜の気体透過性評価を行い、得られた膜の構造を示差走査熱量計(DSC)及び電子顕微鏡

(SEM)によって解析した。

4. 研究成果

まず、作製した UHMW-PE フィルム(融点: 136°C)の二軸延伸過程における応力/ひずみ挙動を解析した (Figure 1)。その結果、延伸温度 (T_d) 上昇と共に応力の値が低くなっていた。これは温度の上昇に伴い分子鎖が滑りやすくなるためであると考えられる。また、 $T_d=150^\circ\text{C}$ 以上では応力の値が一定で推移していることから、延伸後期まで完全溶融状態で変形が進行していると考えられる。

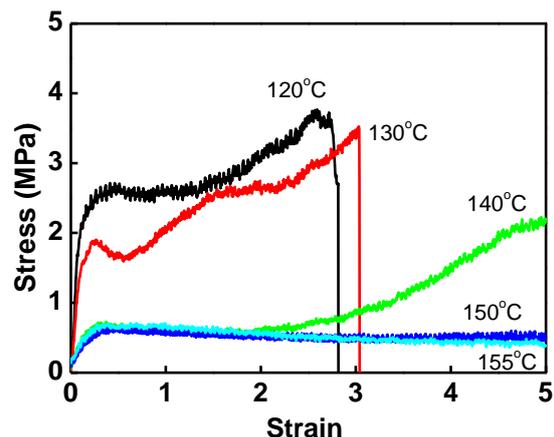


Figure 1. Stress/strain curves recorded at various temperatures.

このような溶融二軸延伸が物性へ及ぼす影響を検討するために、 $T_d=150^\circ\text{C}$ で延伸倍率 (DR) $2 \times 2 \sim 8 \times 8$ まで二軸延伸した膜を作製し、引張り強度と引裂き強度の測定を行った (Figure 1)。この結果から、延伸倍率の上昇と共に引張り強度は増加し、引裂き強度は減少していることがわかった。ここで、これらの二軸延伸膜について DSC 測定による融解挙動評価を各 DR 試料 ($2 \times 2 \sim 8 \times 8$) で行ったところ、 $DR=4 \times 4$ から伸びきり鎖結晶の融解に起因する高温側ピークが出現しており、その存在比は $DR=6 \times 6 \sim 8 \times 8$ にかけて増加していた。これに対応して、(Figure 2 (a)) に示した引張り強度も $DR=6 \times 6 \sim 8 \times 8$ にかけて急激に上昇しており強度も 100MPa に達している。しかも、この膜厚は $6 \mu\text{m}$ であり従来のスカイブ法による UHMW-PE 膜の約 20 分の 1 の薄膜化が可能である。一方、引裂き強度 (Figure 2 (b)) は伸びきり鎖結晶の出現 DR である 4×4 から急激に減少していた。以上のことから、延伸に伴い、伸びきり鎖結晶が増えると引張り強度は高くなり、逆に引裂き強度は低くなることがわかった。

そこで、これら物性のバランスに優れた膜を得るため、融点以上で「緩和処理」を行うことで伸びきり鎖結晶の量を調節した。Figure 3 に緩和処理前後の膜強度の比較を示した。緩和処理後では引張り強度、引裂き強度共に上昇させられることがわかった。このような緩和処理によって起こる構造変化を解析するために SEM 観察を行ったところ (Figure 4)、

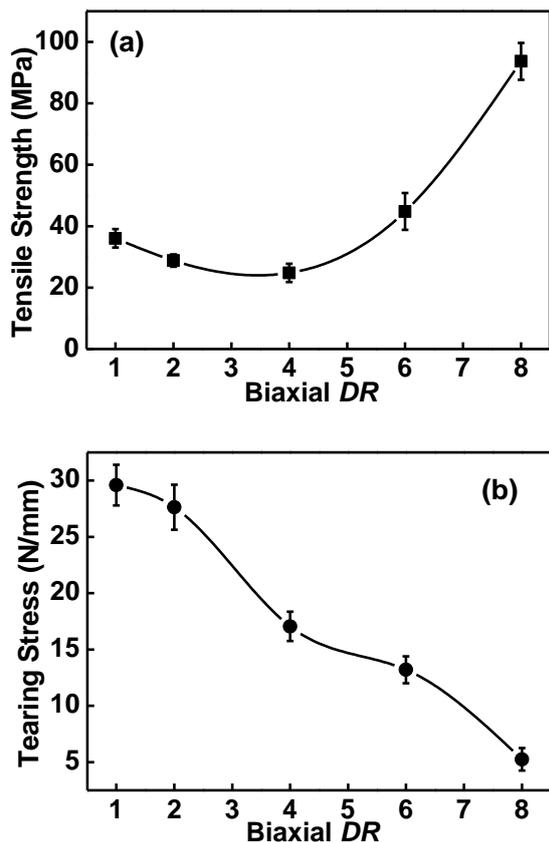


Figure 2. Tensile (a) and tearing strength (b) vs biaxial draw ratio (DR). Draw was made at 150°C.

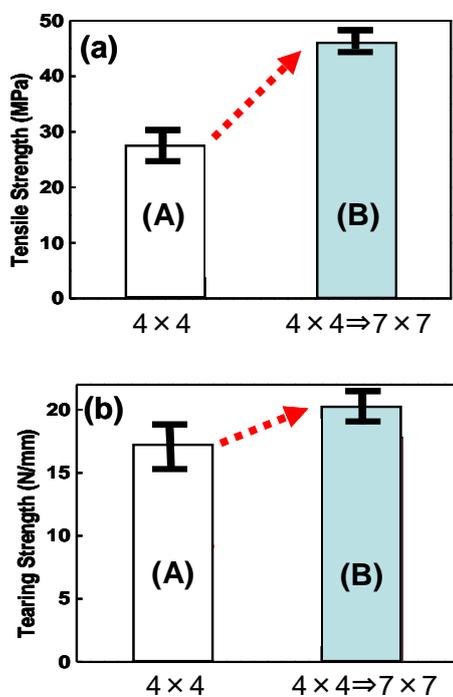


Figure 3. Influence of shrinkage on the tensile (a) and tearing strength (b). (A) DR = 4x4 at $T_d = 150^\circ\text{C}$, (B) DR = 4x4 shrunk from 7x7 at $T_d = 150^\circ\text{C}$.

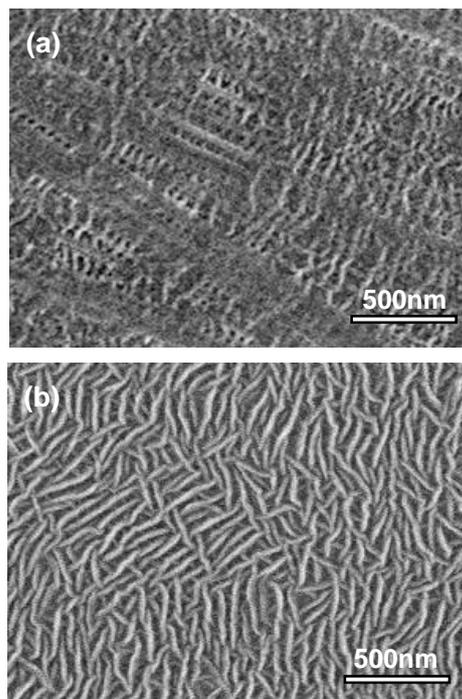


Figure 4. Comparison of biaxially-drawn morphology and the resultant shrunk one. (a) DR=4x4 at $T_d=150^\circ\text{C}$, (b) DR=4x4 shrunk from 7x7 at $T_d=150^\circ\text{C}$.

伸びきり鎖結晶とラメラ晶の混在した構造 (a)が、緩和処理により同じ程度の厚さ／幅をもつ均一ラメラで構成された均一構造 (b)に転移していることがわかる。このようにラメラ晶が規則構造化しているため、緩和処理膜では印加された応力が局所的に集中することなく膜全体に分散されやすくなり、引張り強度と引裂き強度がともに増加したと考えられる。

次に、膜物性の特性として重要なガスバリア性を評価するため、酸素透過測定を行った。この結果より、緩和処理膜においては試料の厚さが $30\mu\text{m}$ でも未延伸物と同程度のガスバリア性を維持しており、高性能な UHMWPE 薄膜を得ることができたと言える。

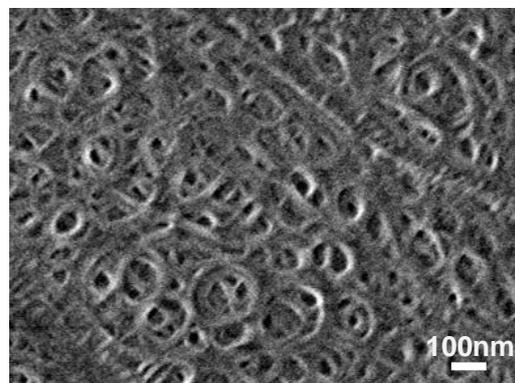


Figure 5. Nanoporous morphology of UHMWPE membranes prepared in this study. The nanoporous membrane was prepared by biaxial solid-drawing at 120°C up to the final DR of 8x8 from initial 4x4.

このナノ均一構造の特徴は、膜表面だけでなく、膜内部にもネットワーク状に広がっている点にある。そこで、この特徴を活かして、有機溶剤を用いることなく、微多孔膜を製造する技術を開発した。具体的には、このナノ均一構造膜に対して再延伸を行い、結晶のネットワーク間を物理的に剥離させることにより、ナノメートル・レベルの細孔チャンネルが膜面のみならず膜内部にも連通したナノポラス膜を得ることに成功した (Figure 5)。このような連通チャンネルの三次元連通構造に起因して、このナノポラス膜は従来のリチウムイオン電池セパレーターと比べて細孔径が十分の1程度であるにも関わらず、良好な連通性を示した。

現在のセパレーター製造工程では、有機溶媒を含ませて延伸する膨潤延伸後に溶媒を抽出することによって多孔構造が得られているが、これらの有機溶剤は発ガン性物質として知られており、それらを環境中に排出しないための回収処理コストが新興国との価格競争面で障害となっている。本研究では、有機溶媒を用いずに延伸操作の緻密な制御による構造形成のみで微細孔膜を得ることができる点で優れている。

従来、高分子のナノ均一構造化は、特定の化学構造で長さの揃ったブロック共重合体などの特殊高分子でのみ可能であったが、今回のように大面積の自立膜の原料高分子としてはコストがかかりすぎる難点がある。これに対して本技術では、製膜過程で高分子を伸び縮みさせることで、UHMW-PE のような低価格 (200 円/kg) の材料からでもナノ均一構造を有する大面積膜を簡便に製造することができた。また、このナノ均一構造がネットワーク状に連結していることを利用して、有機溶剤を一切用いずにナノポラス膜を製造することにも成功している。このように成形加工時の高分子の伸び縮みの動きと呼応する成形条件を見出し、これを最適化して製膜を行う本研究代表者らの技術は、従来の高分子材料開発にブレークスルーをもたらすことが期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 16 件)

- ① Masaki Kakiage, Miho Sekiya, Takeshi Yamanobe, Hiroki Uehara, “Structural Change with Blending of Crystalline/Amorphous Block Copolymers Having Different Types of Microphase Separations”, *Polymer*, 査読有, Vol. 52, No. 26, 2011, pp. 6146-6153.
- ② Hiroshi Takahashi, Kenichiro Shimada, Yuzo Yamamoto, Hiroki Uehara, “Reconstruction of Calorimetric Curves from X-ray Diffraction Data during the Melting-Recrystallization Process of Polymers: Simultaneous Calorimetric/X-ray Diffraction Measurements of Isotactic Polybutene-1 in Form III”, *J. Macromol. Sci., Pt. B: Phys.*, 査読有, Vol. 51, No. 2, 2012, pp. 338-347.
- ③ Hiroki Uehara, Takuya Tamura, Masaki Kakiage, Takeshi Yamanobe, “Nanowrinkled and Nanoporous Polyethylene Membrane via Entanglement Arrangement Control”, *Adv. Funct. Mater.*, 査読有, Vol. 22, No. 10, 2012, pp. 2048-2057.
- ④ Hiroki Uehara, Hidekazu Tanaka, Takeshi Yamanobe, “Solid-State ¹H-NMR Relaxation Behavior for Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Reactor Powders Having Different Morphologies”, *Polym. J.*, 査読有, Vol. 44, No. 8, 2012, pp. 795-801.
- ⑤ Hiroki Uehara, Tomohiro Obana, Masaki Kakiage, Ei-ichi Akiyama, Takeshi Yamanobe, “Phase Transition of Poly(tetramethyl-*p*-silphenylenesiloxane) As Revealed by In-Situ X-ray and NMR Measurements”, *Macromolecules*, 査読有, Vol. 45, No. 18, 2012, pp. 7446-7453 (2012).
- ⑥ Hiroki Uehara, Tomohiro Obana, Masaki Kakiage, Hidekazu Tanaka, Hiroyasu Masunaga, Takeshi Yamanobe, Eiichi Akiyama, “Robust and Transparent Membrane of Crystalline Silicone via Melt-Drawing Technique”, *J. Mater. Chem. C*, 査読有, Vol. 2, No. 2, 2014, pp. 373-381.
- ⑦ Hiroki Uehara, Masaki Kakiage, Hidekazu Tanaka, Takeshi Yamanobe, “In-situ SAXS Analysis during Uniaxial Drawing of Polyethylene-*block*-Polystyrene Copolymer Film”, *Key Eng. Mater.*, 査読有, Vol. 596, 2014, pp. 50-54.
- ⑧ Hiroki Uehara, Masazumi Saitoh, Ryosuke Morita, Eiichi Akiyama, Takeshi Yamanobe, “In-situ NMR Measurement of Novel Silicone Elastomer Obtained by Cross-Linking of Silicones Having Phenylene Backbone and Hyperbranched Molecular Architectures”, *Macromolecules*, 査読有, Vol. 47, No. 3, 2014, pp. 888-896.
- ⑨ Hiroki Uehara, Takuya Tamura, Kazuki Hashidume, Hidekazu Tanaka, Takeshi Yamanobe, “Non-Solvent Processing for Robust but Thin Membrane of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene”, *J. Mater. Chem. A*, 査読有, Vol. 2, No. 15,

2014, 5252-5257.

- ⑩ Hiroki Uehara, Yuuki Arase, Ken Suzuki, Yasumasa Yukawa, Yoshiaki Higuchi, Yasuhiko Matsuoka, Takeshi Yamanobe, “Highly Transparent and Robust Poly(tetrafluoroethylene) Membrane Prepared by Biaxial Melt-Drawing”, *Macromol. Mater. Eng.*, 査読有, 印刷中. 他 6 件

[総説] (計 2 件)

- ① 上原宏樹, 山延健, “走査プローブ顕微鏡を用いたナノ・スクラッチ試験による高分子表面の構造・物性解析”, *成形加工*, Vol. 25, No. 8, 2013, pp. 367-371
- ② 上原宏樹, 山延健, 秋山映一, “インプロセス NMR 計測による新規シリコンの架橋反応追跡とエラストマー特性”, *プラスチック*, 5 月号, 2014, 印刷中.

[学会発表] (計 90 件)

- ① H. Uehara, M. Kakiage, M. Sekiya, D. Sakuma, T. Yamanobe, N. Takano, A. Barraud, E. Meurville, P. Ryser, “Nanoporous Polyethylene Membranes for Glucose Sensors”, 5th European Conference of the International Federation for Medical and Biological Engineering (EMBEC2011), 2011, 9, 16, Budapest (Hungary).
- ② 上原宏樹, 田村拓也, 攪上将規, 山延健, “溶媒を用いない超高分子量ポリエチレン薄膜・多孔膜の製造方法”, 第 61 回高分子学会年次大会, 2012. 5. 30, パシフィコ横浜.
- ③ 上原宏樹, “延伸技術による汎用高分子の構造制御とインプロセス解析”, 高分子学会岡山地区懇話会講演会, 2012. 7. 9, 岡山大学 50 周年記念館.
- ④ 上原宏樹, 山延健, “結晶性高分子の表面偏析による階層構造形成と表面物性”, 第 61 回高分子討論会, 2012. 9. 20, 名古屋工業大学.
- ⑤ Hiroki Uehara, Shizuka Wada, Makiko Kano, Hidekazu Tanaka, Takeshi Yamanobe, “Confined Stereo-Complex Crystallization with Property Development of High Molecular Weight Poly(lactic acid) in Block-Copolymer Phase Separation”, International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (AMDE 2012), 2012. 12. 7, Kiryu (Gunma).
- ⑥ 上原宏樹, “溶剤を用いない超高分子量ポリエチレン薄膜・微多孔膜の製造技術”, 第 2 回 JACI/GSC シンポジウム(第 13 回 GSC シンポジウム), 2013. 6. 7, メルパルク大阪.
- ⑦ 上原宏樹, “汎用性高分子材料のナノ構造制御による高性能化・高機能化”, 第

41 回東北地区高分子若手研究会夏季ゼミナール(高分子学会東北支部), 2013. 8. 6, 磐梯熱海温泉・清稜山倶楽部.

- ⑧ Hiroki Uehara, Takeshi Yamanobe, “Nanostructural Formation of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Membranes via Entanglement Arrangement Control”, 10th IUPAC International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering, 2013. 8. 20, Durham (U. K.).
- ⑨ 上原宏樹, 田中秀和, 山延健, “固体¹H-NMR による超高分子量ポリエチレン重合パウダーの特徴付け”, 第 62 回高分子討論会, 2013. 9. 12, 金沢大学.
- ⑩ 上原宏樹, 山延健, “超高分子量樹脂の熔融延伸過程における配向結晶化のインプロセス計測”, 第 62 回高分子討論会, 2013. 9. 13, 金沢大学.
- ⑪ 上原宏樹, “高分子材料の延伸過程におけるインプロセス計測と高性能化・高機能化”, 第 22 回ポリマー材料フォーラム(高分子学会), 2013. 11. 29, タワーホール船堀.

他 79 件

[図書] (計 1 件)

- ① 上原宏樹, 攪上将規, 山延健, “超高分子量ポリエチレンの熔融超延伸過程におけるインプロセス計測とフィルム高性能化”, 高分子の結晶制御技術と応用, 鞠谷雄士編集, シーエムシー出版, 2012, pp. 114-126.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: ポリエチレン製多孔質膜の製造方法およびポリエチレン製多孔質膜
発明者: 上原宏樹・山延健・田中秀和
権利者: 群馬大学
種類: 特許
番号: 特願 2012-289287
出願年月日: 2012 年 8 月 29 日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上原 宏樹 (UEHARA HIROKI)
群馬大学・理工学研究院・准教授
研究者番号: 70292620

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: