

平成30年 5月28日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26288098

研究課題名(和文) 溶融延伸による分子鎖絡み合いの完全解きほぐしと超高強度繊維・膜の創製

研究課題名(英文) Ultimate Disentanglement Induced by Melt-Drawing and Resultant Development of High-Strength Fibers and Membranes

研究代表者

上原 宏樹 (Uehara, Hiroki)

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：70292620

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,000,000円

研究成果の概要(和文)： 超高分子量ポリエチレン(UHMW-PE)は分子鎖絡み合いを多く含み、それが応力を伝達することにより、溶融状態からでも延伸が可能である。一軸方向に溶融延伸を行うと、絡み合いの解きほぐしが起こって伸び切り鎖結晶が形成され、引き続き冷却過程で折りたたみ鎖結晶が生成する。本研究では、分子量が同じで分子量分布が異なるUHMW-PEを対象として、異なる条件で溶融二軸延伸を行い、その延伸挙動から絡み合い特性を考察するとともに、得られた溶融二軸延伸膜の多重配向の起源を探った。また、溶融二軸延伸膜の高強度化や多孔処理による機能化も検討した。

研究成果の概要(英文)： Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMW-PE) contains a huge amount of entanglements. Such molecular entanglements can transmit the applied stress, thus drawing from the molten state is possible for UHMW-PE. When the melt-drawing is uniaxially induced, the desirable extended-chain crystals are firstly formed, and conventional folded-chain crystals are subsequently formed during cooling after melt-drawing. In this study, a series of UHMW-PE having different MWs were biaxially melt-drawn under various conditions. Observed drawing behaviors were compared each other, and entanglement characteristics were discussed. Unique structures and properties of such biaxially melt-drawn membranes were analyzed. Nano-pore formation from the biaxially melt-drawn membranes was achieved by combination of melt-shrinking and biaxial redrawing in the solid state.

研究分野：高分子構造物性

キーワード：超高分子量 ポリエチレン 溶融延伸 分子鎖絡み合い 解きほぐし 繊維・膜 高強度 多孔化

1. 研究開始当初の背景

分子鎖が長くなると配向によって高強度繊維や高強度フィルムが得られる反面、絡み合いが多く発生して配向しにくくなるため、分子鎖絡み合いの解きほぐしが高性能化に当たって必須の工程となる。そのため、高分子・繊維材料の分野では、いかに分子鎖絡み合いを低減させるかに焦点が当てられてきた。その代表例が、超高分子量ポリエチレン (UHMW-PE: 分子量 100 万以上) の「ゲル紡糸法」である。この方法では、あらかじめ有機溶剤に UHMW-PE を溶解させて絡み合いを解きほぐし、溶媒を除去した後に 100 倍程度まで超延伸する。これにより、伸びきり鎖結晶のみで構成された高強度繊維(破断強度 3GPa) が実生産されている。

これに対して、本研究代表者らは分子鎖絡み合いが応力の伝達点として作用する点に着目し、UHMW-PE を熔融状態から延伸する「熔融延伸法」により、高強度フィルムが創製できることを見出した[1]。この延伸法の特徴は、有機溶剤を一切用いない点にある。この UHMW-PE 熔融一軸延伸過程における広角 X 線回折像を *in-situ*(その場)計測したところ、熔融非晶鎖の配向化とともに分子鎖絡み合いのすり抜けが起こり、液晶相に相当する六方晶型で伸びきり結晶化することが明らかとなっている[2]。一方、熔融延伸後の冷却過程では、通常の斜方晶型への折りたたみ結晶化が起こり、その厚みは延伸倍率とともに薄くなっていた(図 1)。このように、熔融延

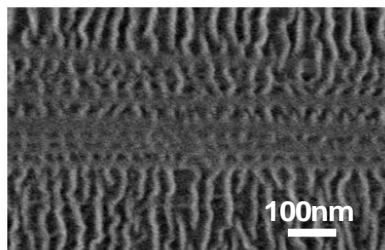


図 1. UHMW-PE 熔融一軸延伸フィルムの典型的シシケバブ構造。延伸方向(横方向)に配向した伸びきり鎖結晶(シシ)とそれと垂直方向に成長した折りたたみ鎖結晶(ケバブ)が共存している。

伸 UHMW-PE フィルムは折りたたみ鎖結晶も含んでいるため、その最大破断強度は 1GPa 程度に留まるが、すべての絡み合いを解きほぐすことができれば、ゲル紡糸繊維並みの高強度が期待できる。

この UHMW-PE の熔融延伸は、大面積膜を成形可能な「二軸延伸」に拡張することができる[3]。得られた UHMW-PE 熔融二軸延伸膜の破断強度は延伸倍率の上昇とともに向上していたが、膜物性として重要な引き裂き強度は逆に下がってしまっていた。これは、強度の低い折りたたみ鎖結晶に引き裂き応力が集中するためである。そこで、構造均一化を図るため、熔融状態を保ったまま収縮処理したところ、絡み合い位置分布の平均化が起こり、折りたたみ鎖結晶がネットワーク状に連結した均一構造(図 2)が得られた。この膜は

高い引き裂き強度を示し、その構造は *Adv. Funct. Mater.* 誌 2012 年・第 10 号(5 月)の中表紙にも掲載されている。しかしながら、折りたたみ鎖結晶ではなく、伸びきり鎖結晶のみで構成された均一構造が得られれば、引張り・引き裂きの両強度ともに飛躍的に高い「超高強度膜」が創製できると考えられる。

2. 研究の目的

以上のように、分子鎖絡み合いを多く含む UHMW-PE を熔融状態から延伸すると、一部の分子鎖絡み合いはすり抜けて伸びきり鎖結晶が形成されるものの、いくら延伸しても解きほぐれない絡み合いも存在し、これらは非晶相に濃縮されて冷却過程で折りたたみ鎖結晶が形成される。これらのことは、特性の異なる絡み合い成分が共存していることを意味している。本研究では、分子量を変えた一連の UHMW-PE を対象に、これを熔融延伸した際の構造変化を *in-situ* 計測することで、各分子量成分が絡み合いの形成・消滅に与える相対的な意味付けを行う。これにより、「分子鎖絡み合いの完全に解きほぐし」を達成するための分子設計指針を構築するとともに、熔融延伸によって超高強度繊維・膜を創製する方法論を確立することを目指す。

3. 研究の方法

試料は Hostalen GUR シリーズ (Ticona 社製) の分子量の異なる三種類 (4.4×10^6 、 7.3×10^6 、 8.0×10^6) の超高分子量ポリエチレン (UHMW-PE) 重合パウダーを用いた。加熱による試料の酸化分解を防ぐために、重合パウダーに試料重量に対して 0.5wt% の酸化防止剤を添加した。これらのパウダー試料を融点以上である 190°C にて 5 分間溶解させた後、30MPa の圧力で 5 分間保持し熔融プレス成形を行った。その後、室温まで徐冷し、厚さ約 0.3mm の熔融プレスフィルムを得た。これをダンベル型に切り出し試料片とした。ダンベル型の延伸部は、幅 4.5mm、長さは 3mm で行った。

熔融延伸過程における構造変化を調査するために、広角 X 線回折 (WAXD) の *in-situ* 計測を行った。この際、熔融プレスフィルムの融点 (131°C) 以上の延伸温度 (T_d) 150°C 、延伸速度 20mm/min. の条件にて一軸延伸を行った。自作の高温延伸装置を Rigaku 社製 X 線発生装置 (MicroMaX007/HF) 内に敷設し、多層膜ミラーで集光した高輝度 X 線をフィルム面に垂直に照射した。この時の X 線の波長は、1.5418

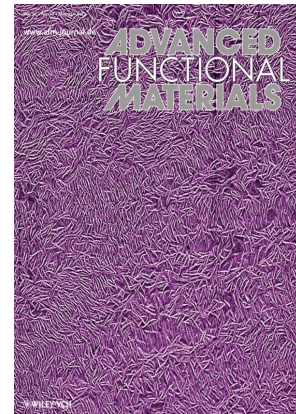


図 2. UHMW-PE 熔融二軸延伸によって得られた折りたたみ鎖結晶の均一ネットワーク構造。

である。さらに浜松ホトニクス製イメージインテンシファイア(V7739)と CCD カメラ(C4742-98)を組み合わせた検知システムを用いて、熔融延伸過程における WAXD 像変化を 10 秒に 1 枚の間隔で連続的に測定した。また、延伸装置に装着したロードセルにより、延伸応力を同時記録した。なお、標準物質であるステアリン酸鉛を用いてカメラ長を算出した。

4. 研究成果[4]

1) 熔融延伸の応力-ひずみ挙動

図 3 に 150°C で各熔融プレスフィルムを延伸した際に得られた応力プロファイルを示した。この結果から、どの分子量においても、熔融延伸過程において降伏点以降に応力の値が一定となる「応力平坦領域」が延伸時間およそ 50 秒で出現し、その後、配向結晶化に起因して応力が立ち上がる「ひずみ硬化領域」[1]を確認することができる。分子量の最も高い試料では、およそ 90 秒から応力の急な立ち上がりを確認できるが、分子量が低くなると、応力の立ち上がりは応力平坦領域から緩やかに進行しており、応力平坦領域の終了点やひずみ硬化領域の開始点を明確に決定することは困難であった。

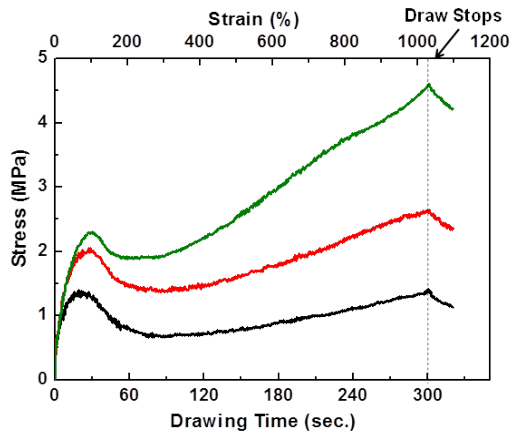


図 3. *In-situ* 計測用の高温延伸機で測定した熔融延伸過程における応力-ひずみ曲線。延伸速度は 20mm/min.、延伸温度は 150。黒、赤、緑は、それぞれ、分子量 4.4×10^6 、 7.3×10^6 、 8.0×10^6 。

一方、応力値に注目すると、分子量が高くなるほど応力平坦領域の高さが高くなっている。また、延伸後期では、ひずみ硬化領域での応力の立ち上がりが急であることもわかる。このうち、応力平坦領域は熔融延伸に特徴的なものであり、その高さは分子鎖絡み合い密度を反映していると考えられている[5]。つまり、分子量が高くなるほど、熔融状態において、より多くの分子鎖絡み合いが形成されていると言える。したがって、図 3 に示されるような応力-ひずみ挙動の違いは、それぞれの試料の分子鎖絡み合い特性を反映していると解釈される。

2) 熔融延伸過程における相構造変化

そこで、これら熔融延伸過程の *in-situ* 測定を行うことで、降伏点や応力平坦領域、ひずみ硬化領域といった各段階で起こっている構造変化を解析した。図 4 には、各分子量

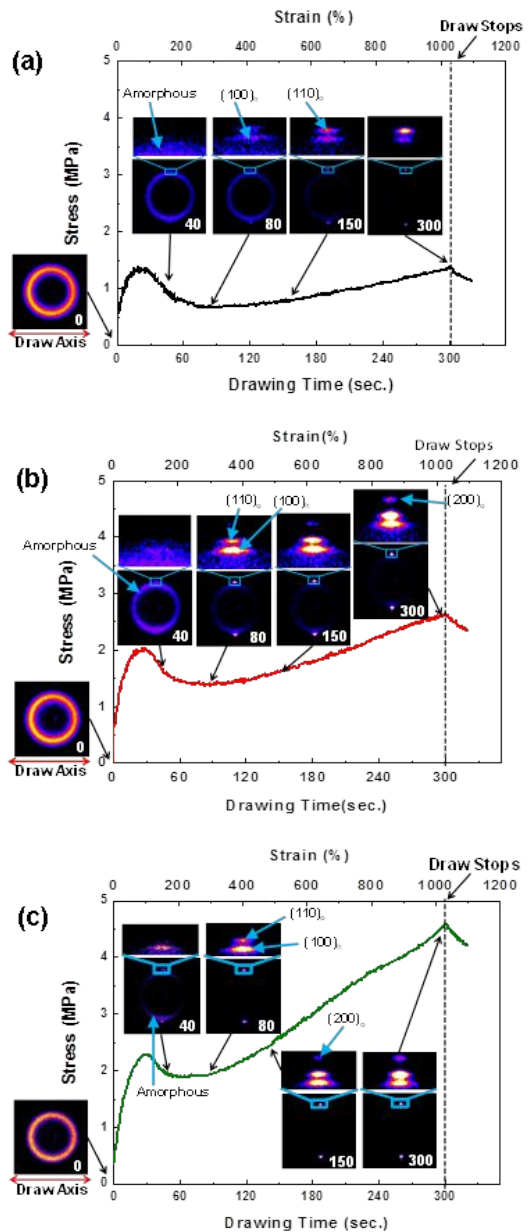


図 4. 熔融延伸過程(図 3)で記録した *in-situ* WAXD 像変化と応力-ひずみ曲線の比較。分子量 4.4×10^6 (a)、 7.3×10^6 (b)、 8.0×10^6 (c)。

の試料の熔融延伸過程における WAXD 像と応力プロファイルの対比結果を示した。まず、分子量が一番低い試料(図 4(a))の相構造変化について見てみると、延伸前の WAXD 像(0 秒)は、リング状の非晶ハローが観測されている。このことから、延伸前の試料は 150°C において完全熔融状態にあり、かつ、無配向であることがわかる。この試料を 150°C に保ったまま一定速度で延伸すると、降伏点(延伸時間 30 秒)を越えても結晶の反射は確認されなかったが、非晶の散乱が赤道線方向に徐々に集中していく様子が延伸時間 50 秒まで確認された。その後、応力-ひずみ曲線における応力平坦領域に達した 50 秒において、赤道線方向にアーク状の六方晶の(100)h 反射が出現した。また、これとほぼ同時に斜方晶の(110)o 反射の出現も僅かではあるが確認できた。ここで出現した各結晶反射は、延

伸に伴い強度を増していった。さらに、延伸とともにアーク状の反射がスポット状の反射へと変化していった。これら熔融延伸による相構造変化は分子量の異なる試料(図 4(b), (c))でも、同様であった。

しかしながら、分子量が高くなるほど、熔融延伸過程での反射強度の変化は顕著であった。前述したように、応力平坦領域の開始点である 50 秒では、分子量の最も低い試料の六方晶(100)_h 反射はわずかしか確認できないが、分子量が高くなると明瞭な反射が確認できた。その後、応力平坦領域の中ごろまでは、斜方晶(110)_o 反射よりも六方晶(100)_h 反射の方が優勢であった。一方、延伸を停止させる直前の 300 秒では、逆に六方晶の反射よりも斜方晶の反射の方が優勢であった。

そこで、これら相構造変化に与える分子量

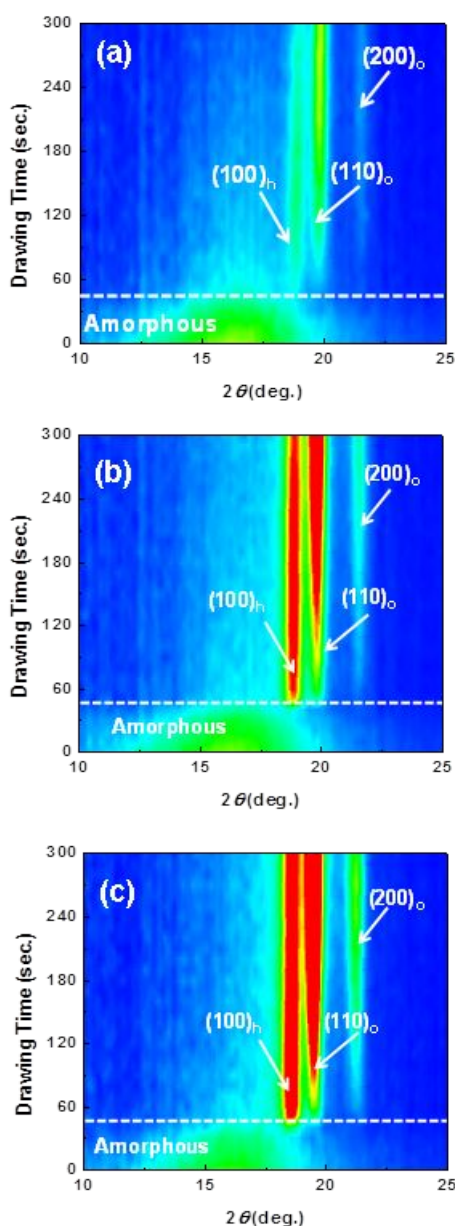


図 5. *In-situ* WAXD 像(図 4)から切り出した赤道線プロファイルの重ね書き。分子量 4.4×10^6 (a)、 7.3×10^6 (b)、 8.0×10^6 (c)。青から赤になるにつれて、反射強度が高いことを表している。

効果をより詳細に議論するために、*in-situ* 計測によって得られた WAXD 像から赤道線方向に 2θ プロファイルを切り出し、対応する延伸時間に対して重ね書きをした(図 5)。この図においては、反射強度が色のグラデーションによって示され、赤いほど強く、青いほど弱くなることを表している。図 5 より、分子量に関わらず、延伸時間が 50 秒付近(図 5 の破線)から非晶散乱の反射強度が急激に減少し、それと同時に六方晶の(100)_h 反射が出現していることがわかる。この延伸時間は、図 3 に示した応力-ひずみ曲線における応力平坦領域の開始点に対応している。また、応力平坦領域からひずみ硬化領域にかけて、延伸が進行するとともに、斜方晶の(110)_o 反射や(200)_o 反射が徐々に強度を増していることが確認できる。

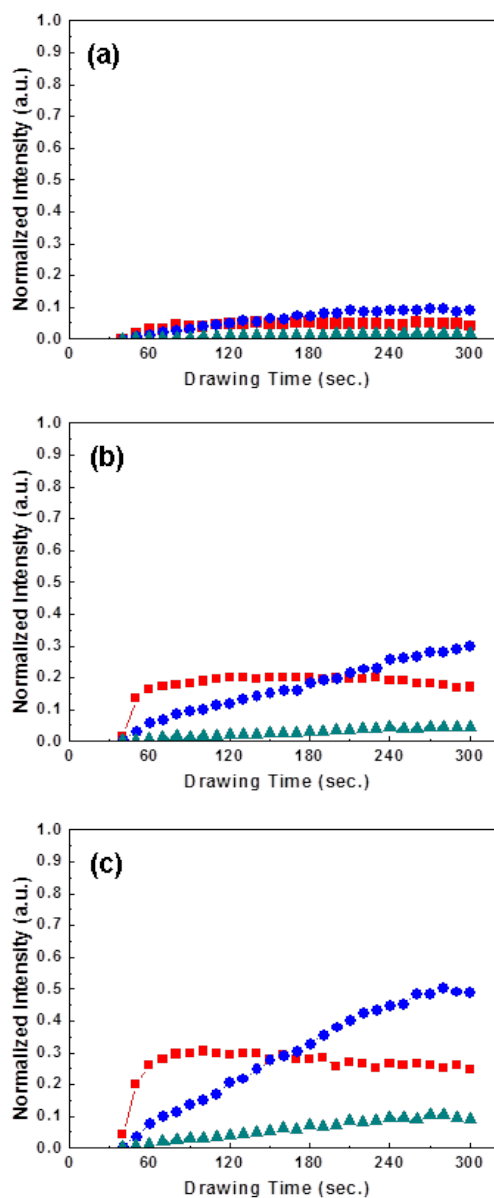


図 6. 赤道線プロファイルから求めた六方晶(100)_h (▲)、斜方晶(110)_o (●)、(200)_o (■)の各反射の積分強度変化。分子量 4.4×10^6 (a)、 7.3×10^6 (b)、 8.0×10^6 (c)。

ここで、斜方晶の(200)o 反射に注目すると、最も分子量の低い試料(図 5(a))では、ほとんど観察されなかったのに対して、より分子量の大きな試料(図 5(b),(c))では、明瞭に確認できた。これは、分子量の低い試料で、熔融延伸過程において斜方晶の a 軸がフィルム面に対して垂直に配向していることを示している。この挙動は分子鎖絡み合いの解きほぐれやすい溶液結晶化フィルムの延伸挙動 [1,6] と類似していることから、延伸過程で分子鎖絡み合いの解きほぐしの進行が容易であることを示唆している。

3) 熔融延伸過程における結晶強度推移

これら相構造変化を定量的に議論するために、*in-situ* WAXD 像から赤道線方向に切り出した 2θ プロファイルを非晶散乱、六方晶(100)h 反射、斜方晶(110)o 及び(200)o 反射の各ピークにフィッティングした。この際、Lorentzian 関数と Gaussian 関数を組み合わせた Voigt 関数を用いた。得られた各反射ピークの積分強度を延伸前の非晶散乱強度で規格化し、延伸時間に対してプロットしたものを図 6 に示した。どの分子量の試料でも、まず六方晶の(100)h 反射が優先的に出現している。その強度は、分子量の低い試料(図 6(a))では徐々に増加しており、分子量の高い試料(図 6(c))では、急上昇していた。しかしながら、応力平坦領域以降はどの分子量でもほぼ一定値で推移し、ひずみ硬化領域に入っても変わらなかった。なお、一定になる六方晶反射強度は分子量に依存し、分子量が高くなるほど高い反射強度の一定値を示した。

前述したように、結晶反射が出現し始める 50 秒では、分子量に関わらず、斜方晶の反射はほとんど認められなかったが、さらに延伸を続けると、(110)o および(200)o 反射の強度が徐々に増加している。この際、応力平坦領域とひずみ硬化領域を通して単調増加している点が、六方晶(100)h 反射の推移とは大きく異なっている。この斜方晶反射強度の増加率は、分子量が高くなるほど高いことがわかる。

六方晶の強度が一定のまま、斜方晶の強度が単調増加していることを合わせて考えると、六方晶から斜方晶への相転移が起こっていることが示唆される。我々の以前の研究 [7] でも、熔融延伸過程においては応力平坦領域の開始点で強い六方晶反射がまず出現し、その後、斜方晶反射が出現していた。このとき、六方晶反射の急激な減衰とそれに伴う斜方晶反射の急激な増大が確認されており、六方晶は一時通過的な相として認識されてきた。図 3 から、本研究においても熔融延伸過程において、熔融非晶相から安定相である斜方晶へと至る以前に六方晶を通過することが示唆されるが、六方晶は延伸が進行しても反射の出現時から一定の強度を維持しており、その状態で斜方晶反射強度が単調増加している。これは、斜方晶へ至る配向結晶化には、ある程度の量の六方晶が必要である

ことを意味している。すなわち、六方晶は斜方晶に至るための「前駆体」として作用しており、その量は分子量が高いほど多くなる。その前駆体の量が多いほど、最終的な斜方晶の量も増加する。

4) 熔融延伸過程における非晶配向変化

六方晶の出現量によって、後の斜方晶結晶化は大きく影響を強く受ける。また、六方晶は反射強度が出現時から高く、分子量による差異も生じていたことから、これら結晶反射の出現する以前の非晶配向が六方晶結晶化を誘起していると考えられる。そこで、非晶配向挙動についても分子量の影響の検討を行った。

非晶配向の変化の議論を行うために、WAXD 像を赤道線並びに子午線方向に切り出し、ラインプロファイルを得た。これら切り出し方

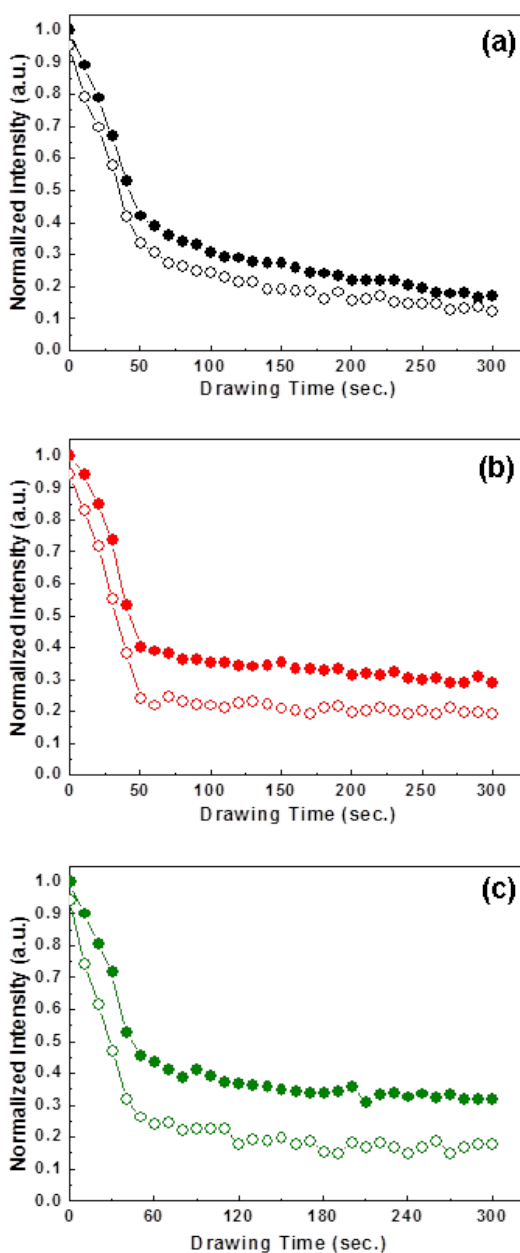


図 7. 赤道線プロファイルから求めた非晶散乱強度変化：赤道線方向(●)と子午線方向(○)を比較してある。分子量 4.4×10^6 (a)、 7.3×10^6 (b)、 8.0×10^6 (c)。

向の異なるラインプロファイルを Voigt 関数によってピークフィッティングし、得られた非晶散乱の積分強度を延伸時間に対してプロットした(図 7)。これを見ると、分子量に関わらず、延伸に伴って赤道線および子午線方向の非晶散乱の強度が減少している。また、延伸が開始されると、応力平坦領域の開始点に対応する 50 秒までは、赤道線と子午線方向との間に強度差が生じている。このことから、非晶鎖が延伸方向に対して配向していることがわかる。

つまり、これら強度差は、非晶配向を表している。一方、応力平坦領域の開始点以降では、同程度の強度差で推移していた。このことから、応力平坦領域では、非晶鎖の配向がほとんど進んでいないと言える。つまり、非晶配向は応力平坦領域に到達するまでに決定付けられると考えられる。

このような赤道線と子午線方向間の強度差は分子量が高くなるほど、大きくなっていることがわかる。つまり、分子量が高いほど、非晶配向が急激に進行すると言える。図 3 における応力平坦領域の高さから、分子量が高くなるほど絡み合いが多いと言えるので、分子鎖絡み合い量が非晶配向に影響を及ぼしていることが示唆される。

5) まとめ

分子量の異なる超高分子量ポリエチレンを融点以上である 150 にて溶融延伸を行った際の相構造変化を *in-situ* WAXD 解析により調べた。すると、分子量に関わらず、溶融非晶状態から六方晶が一定量保たれたまま、斜方晶へ至る一時通過型の結晶化挙動が観測された。しかしながら、この時、一定に保たれる六方晶量は分子量に依存しており、分子量が高くなるほど、六方晶の量は多くなっていた。さらに、後のひずみ硬化領域にて発現した斜方晶量も、分子量が高くなるほど増加していった。

これら、結晶化挙動の差異は、分子鎖絡み合いによる応力伝達を反映していると考えられる。分子量が低い場合、応力伝達点である分子鎖絡み合い量が少ないために非晶配向が生じにくくなり、分子鎖の解きほぐしの進行が緩やかであると考えられる。そのため、六方晶量への結晶化量が少なく、後の斜方晶転移も起こりづらくなる。一方、分子量が高い場合、絡み合いによる応力伝播の影響を強く受けるために、非晶配向が容易に進行する。つまり、六方晶に結晶化する分子鎖の割合が多くなるため、後の斜方晶への相転移を生じやすくなると考えられる。

【参考文献】

- [1] H. Uehara, et al., *Macromolecules*, 32, 2761 (1999).
- [2] H. Uehara, et al., *Macromol. Rapid Commun.*, 27, 966 (2006).
- [3] H. Uehara, et al., *Adv. Funct. Mater.*, 22, 2048 (2012).
- [4] S. Kato, et al., *J. Phys. Chem. B*, 119,

5062 (2015).

- [5] Y. H. Lin, et al., *Macromolecules*, 32, 181 (1999).
- [6] H. Uehara, et al., *Macromolecules*, 40, 5820 (1999).
- [7] M. Kakiage, et al., *Polymer*, 47, 8053 (2006).

5 . 主な発表論文等

- 〔雑誌論文〕(計 16 件)
- 〔学会発表〕(計 75 件)
- 〔図書〕(計 2 件)
- 〔産業財産権〕
- 出願状況 (計 5 件)
- 取得状況 (計 9 件)
- 〔その他〕

ホームページ等

<http://polymer.chem-bio.st.gunma-u.ac.jp/uehara/index.html>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

上原 宏樹 (UEHARA HIROKI)
群馬大学・大学院理工学府・教授
研究者番号：70292620

(2) 研究分担者

山延 健 (YAMANOE TAKESHI)
群馬大学・大学院理工学府・教授
研究者番号：40183983

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()