インプロセス計測による超高分子樹脂の 高性能化・高機能化

群馬大学大学院理工学府 准教授 上 原 宏 樹

1. はじめに

従来,高分子材料の成形加工条件の最適化は, 市場で求められる性能および機能を目標として 製品主導の技術開発が進められてきた。しかし ながら現在のように,技術トレンドの変化に対 応して迅速なグレード変更が求められる場合, これまでのように網羅的に加工条件を変えてそ の物性を測定する方法では,加工条件の決定に 手間と時間がかかる。特に,超高分子量樹脂な どの特殊材料では,試行錯誤的な最適化ではそ の分子特性を十二分に引き出して高性能化・高 機能化するには限界がある。

本研究では,高分子材料の成形加工の工程中 で起こっている構造形成と物性発現メカニズム を,高輝度・シンクロトロン放射光源を用いた 高時間分解能X線回折測定,および,核磁気共 鳴による分子運動性測定を組み合わせたインプ ロセス計測システムによって詳細に解析するこ とに成功し,試行錯誤的に行っていた従来の成 形条件の設定を,個別材料に合わせて最適化で きる技術を開発した。

これらの計測技術・成形技術を用いて,分子鎖 同士が高度に絡み合った超高分子量ポリエチレン (UHMW-PE)^{1~5)}あるいはポリテトラフルオロ エチレン(PTFE)⁶⁾を溶融非晶状態から超延伸 して高度に分子鎖が配列した構造が得られるこ とを見いだした。また,本研究で開発したイン プロセス計測可能な二軸延伸機を実用化するこ とで,大面積膜の高性能化・高機能化も達成し ている (図1)。このようにして得られたUHMW-PE膜 (図2)⁷⁾ やPTFE膜⁸⁾ は引き裂き強度や引 張り強度に優れており,これらの特性を生かし た様々な用途展開が可能である。

本稿では,我々が行った超高分子量ポリエチ レンならびにポリテトラフルオロエチレンの延 伸過程におけるインプロセス計測事例について 紹介する^{9,10)}。



図1 本研究で開発したインプロセス計測用の二軸 延伸機⁷⁷。



図2 本技術によって得られた高強度UHMW-PE 膜⁷。

ニチアス技術時報 2016 No.1

2. インプロセス計測

高分子材料の成形過程における構造形成メカ ニズムの解明は、製品を高性能化・高機能化す るにあたって,非常に重要な意味を持っている。 しかし、製品開発の現場においては、最終的に 得られた成形物の構造から成形過程における構 造変化を類推するというアプローチが主流であ る。一方、インプロセス計測は成形加工過程に おける構造変化をダイレクトに観察する計測法 である。したがって、成形過程で刻一刻と変化 する構造を追跡するのに非常に優れた計測手法 であると言える。しかしながら、インプロセス で行うため通常の構造解析と比べると計測時間 が極端に短く、時間分解能を上げようとすると 必然的にS/Nが悪くなるという欠点を併せもっ ている。そのため、適用可能な測定法としては、 X線回折・散乱や光散乱, IRやRaman 測定など の分光法に限定される。これは、上述のS/Nの 悪さをカバーするため、フーリエ変換によるノ イズ低減処理が使えるためである。対象とする 構造変化は,昇温融解過程,等温結晶化過程など, ゆっくりと進行する過程における構造解析に主 に用いられており、本稿で対象とするような成 形過程を観察する場合にはシンクロトロン放射 光のような高輝度光源が有効である。

3. 溶融延伸

我々は、これまで、分子量10⁶以上を有する UHMW-PE重合パウダーを圧縮成形してフィル ムを作製し、これを融点以下で超延伸する「重 合パウダー延伸」によって高性能フィルムを得 る研究を行ってきた^{11,12)}。この過程で、低倍率 に予備延伸したUHMW-PEフィルム(配向試料) を張力下で昇温すると、通常のPEの結晶型(安 定相)である斜方晶(Orthorhombic)から中間 相である六方晶(Hexagonal)へ転移し、これを 再び延伸すると元の斜方晶に戻ることが明らか となっている(図3の点線)。この六方晶は、ポ リエチレンの高圧結晶化において発現する伸び 切り鎖結晶と同じなので、この一時通過的な六 方晶の生成によって分子鎖絡み合いの解きほぐ しが進行し,高倍率までの超延伸による高性能 化が可能になったと解釈される。ここで,溶融 状態(Melt)では分子運動性が高いために一旦 分子配向が導入されてもすぐに緩和してしまう が,分子量の極めて大きいUHMW-PEでは緩和 時間が非常に長くなるので,溶融状態からでも 超延伸することが可能であった¹³⁾。この溶融延 伸過程は図3の実線に相当する。



図3 UHMW-PE延伸の相図⁵⁾。点線は「重合パウダー 延伸」を示し、実線は「溶融延伸」を示す。

この超延伸過程における相構造変化を観察す るために、シンクロトロン放射光源を利用した UHMW-PEの溶融延伸過程におけるインプロセ ス計測を試みた¹⁾。このために、SPring-8の BL40B2ビームラインに敷設できるように応力検 知機能を備えた延伸装置を自作した。これを用 いて、UHMW-PEフィルムを150℃まで昇温し、 60秒間保持した後、この温度を保ったまま約200 秒間溶融延伸し、このときの広角X線回折(以下 WAXD) 像変化と応力変化を同時記録した(図4)。 応力測定を行うのは,前述の図3に示した相図と の相関を議論するためである。まず、延伸前の温 度保持過程における WAXD 像は、無配向の非晶散 乱のみが現れているので、試料が完全融解してい ることがわかる(①)。変形を始めると、応力が 上昇し、すぐに平坦領域に達するが、依然として 結晶反射は認められない(②)。すなわち、この ひずみ領域では溶融状態での変形がおこっている と言える。なお、このとき、 試料はネッキング (く びれ)をおこさず均一変形していた。この応力平 坦領域の中間点付近である約160秒後(延伸比



図4 UHMW-PE溶融延伸過程(150℃)におけるインプロセス計測結果¹⁾。

12倍程度に相当)までは、結晶反射は認められ ないが (③), これを過ぎると, アーク状の六方 晶 (100)_b 反射が赤道線方向に出現している (④)。 しばらくすると、斜方晶(110)。および(200)。 反射も現れるが(⑤)、応力の上昇は認められな い(⑥)。さらに変形が進んで、210秒後になると、 応力が急激に上昇し始める (⑦)。このとき,各 反射の形状は、アーク状からスポット状へと変 化していることがわかる (⑧→⑨)。溶融延伸後, フィルムを室温まで冷却すると、上述のスポッ ト状反射以外に、方位角方向に広がった裾状の 反射も観察されている(10)。この裾状の反射は. 冷却過程で結晶化した折れ畳み鎖結晶に由来し ており,溶融延伸過程で生成する結晶成分では ない。これに対して、スポット状反射は伸びき り鎖結晶に対応するものであり、溶融延伸過程 で配向結晶化した成分である。実際、室温冷却 後の溶融延伸フィルムの電子顕微鏡像は、伸び きり鎖結晶の芯に対して折れ畳み鎖結晶が垂直 配列した典型的なshish-kebab構造を示してい た。すなわち、冷却取り出し後の試料の構造は 必ずしも溶融延伸過程の構造をそのまま反映し ていないことになる。インプロセス計測の場合.

このような矛盾を生じないので,対象とする高 分子材料の結晶化あるいは相転移に関する予備 知識がなくとも延伸過程の構造変化を理解する ことが可能である。これは,この超延伸技術を 他の高分子材料に適用する上で,非常に重要な 点である。

ここで、変形に伴う各反射の強度変化を比較 するために、赤道線(延伸方向に垂直方向)に沿っ たプロファイルを切り出した(図5)。延伸開始 時では非晶ハローしか観察されないが、赤線で 示した延伸時間162.5秒のプロファイルから六方 晶(100)_h反射がまず出現し始め、次第にその強 度を増している。続いて、斜方晶(110)_oおよび (200)_o反射が出現し、これらの回折強度も延伸 比とともに上昇していく。さらに延伸が進んで、 応力が急上昇する210秒後付近では、六方晶反射 の強度が低下し、代わりに斜方晶反射の強度が 急上昇しているのがわかる。このことは、応力 上昇の過程で、六方晶から斜方晶への結晶転移 が起こっていることを意味している。

一方,子午線上(延伸方向に平行方向)の回 折パターンからは,無配向非晶成分の挙動に関 する情報が得られる。図6に,同様に延伸時間に



図5 溶融延伸過程(150℃)におけるインプロセスWAXD像(図5)から切り出した赤道線プロファイル変化¹⁾。 (a)全体像(b)点線領域の拡大。赤線のプロファイルは臨界時間162.5秒のデータ。



図6 溶融延伸過程(150℃)におけるインプロセス WAXD像(図5)から切り出した子午線プロファイル 変化¹⁾。子午線プロファイルは図内に示したWAXD 像の点線に沿って切り出した。変化の様子から, ①~④の領域に分けられる。

対して子午線プロファイルを重ね書きした。こ れを見ると、①で示した時間領域では非晶散乱 強度が急激に減少し、②の領域では緩やかとな り、③の領域では再び急激になって④の領域で 低い値で落ち着くことがわかる。このようなカ テゴリー分けは、赤道線プロファイルを各成分 に分離・解析した結果ともよく一致していた。 図7は、赤道線プロファイル(図5)の非晶散乱、 六方晶(100)_b反射、斜方晶(110)_o反射、同じ 時間に対してプロットしたものである。比較の ために、図6の子午線プロファイルから見積もっ た非晶散乱強度もプロットしてある。なお、斜 線部は図4の応力/ひずみ曲線におけるplateau 領域を示している。なお、 ①から④のカテゴリー 分けは図6に示したものと同じである。まず、延 伸初期では非晶散乱しか認められず、plateau領 域の前では、赤道線方向と子午線方向の差が次 第に大きくなっているのがわかる。なお,延伸 に伴って非晶散乱の積分強度が低下しているの は、延伸によってフィルムの厚さが薄くなるた めである。この領域は、図6の子午線強度変化で は①の区分けに相当する領域であり、赤道線方 向と子午線方向の散乱強度の差の増大は、非晶 鎖の配向が進んでいることを意味している。 plateau領域に入ると、このような非晶散乱強度 の差は同程度で推移しており、この過程は図6で は②の領域に相当する。しかしながら、前述し たように、plateau領域の中間点付近から六方晶 (100)_h反射が出現し始め、その成長はplateau領 域の終了まで続いている。この六方晶の結晶化 領域が、③である。その後、延伸応力は急激に立 ち上がり始め、それに伴って、斜方晶(110)。お よび(200)。反射の積分強度が大きくなっていっ ている。この六方晶から斜方晶への結晶転移領

く(200)。反射の積分強度(ピーク面積)を延伸



図7 溶融延伸過程(150℃)における各成分の反射強度変化をまとめたもの¹⁾。なお、非晶散乱は図5(赤道線)および 図6(子午線)の両方をプロットしてある。斜線部は図4におけるplateau応力領域。①~④の領域分けは図6と同じ。

域が④となる。これらのうち,②の領域では, 試料の形状変化(細長くなる)から延伸が進ん でいることは確認できるものの,非晶鎖の配向 化(すなわち赤道線方向と子午線方向の散乱強 度の差の増大)は認められなかった。したがって, この変形過程では,分子鎖が滑りながら絡み合 いを解きほぐしていると推察される。

4. ふっ素系樹脂への展開

PTFEは、耐熱性、電気絶縁性、低摩擦係数な どの優れた特性を兼ね備えているが、溶融粘度 が高いために成形性が悪いという短所も併せ 持っている。しかしながら、溶融粘度が高いこ とは、前述のUHMW-PE同様に溶融状態からで も延伸可能であることを意味している。そこで、 特に溶融粘度が高いと予想される超高分子量 PTFEを試料としてフィルムを作製し、溶融延伸 過程における応力/ひずみ曲線を測定して固相 延伸のそれと比較した⁶⁾。また、これら延伸過程 におけるX線回折像をシンクロトロン放射光源 を用いてインプロセス計測し、延伸過程で起こ る相構造変化を解析した。さらに、得られた延 伸フィルムの力学物性についても、延伸条件の 効果を検討した。

図8にPTFEフィルムを250~370℃の各温度で 5分間保持した後,延伸した際に記録した応力/ ひずみ曲線を示した。これを見ると,250℃から 350℃では温度が高くなるにつれて延伸応力が下 がっているが,応力/ひずみ曲線の形はほとん ど変わっていない。しかしながら,延伸温度が 360℃を超えると,溶融延伸に特有の「応力平坦 領域」が観察されるようになる。その後,ひず みの増加とともに配向結晶化に起因する応力上



図8 PTFEフィルムを250~370℃で延伸した際に記録 した応力/ひずみ曲線[®]。360℃以上では、溶融延 伸に特徴的な「応力平坦領域」が観察されている。

昇が観察されている。これらの結果から、PTFE の延伸過程における応力/ひずみ挙動は顕著な 温度依存性を示すことがわかる。

そこで、これら溶融延伸と固相延伸における相 構造変化を追跡した。図9(a)および(b)は、 それぞれ、固相状態である300℃と溶融状態であ る370℃で延伸した際の応力/ひずみ曲線と延伸 過程の各段階におけるWAXD像を比較したもの である。まず、300℃における固相延伸では、延 伸開始前はリング状であった(100)反射が延伸 ひずみの増大とともに上下の赤道線上に集中して いく様子がわかる。また、これと同時に、(107) 反射および(108)反射が左右の層線上に観察さ れるようになる。これら一層線反射は、延伸後期 における応力の立ち上がりとともにスプリットし ており、分子鎖軸方向の乱れが少ない状態で結晶 の変形が進行していると言える。

一方,370℃における溶融延伸では,延伸開始 前は非晶散乱のみが観察されており,完全溶融 状態であることがわかる。延伸開始とともにこ の非晶散乱は次第に赤道線上に配向するが,降 伏点を過ぎても結晶反射は認められない。その 後,応力平坦領域の途中から赤道線上に(100) 反射が出現している。これらの挙動は,上述の UHMW-PEの溶融延伸挙動とよく一致している。 これらのことから,PTFEの溶融延伸過程におい ても,非晶鎖の配向結晶化が進行することがわ かる。その後,応力平坦領域を過ぎて延伸応力 が立ち上がっても,固相延伸で認められた一層 線反射は観察されていない。このことは,溶融 延伸の場合には,延伸後期でも依然として分子 鎖滑りが起こっていることを示唆している。

このような溶融延伸と固相延伸における構造 形成機構の違いは、延伸フィルムの力学物性に も反映されると予想される。そこで、固相状態 である25℃,50℃,300℃および溶融状態である 370℃の4つの延伸温度を選び、それぞれの温度 で3.5倍に延伸したフィルムを作製し、その力学 物性を比較した。表1は、これら延伸フィルムの 室温で測定した破断強度をまとめたものである。 比較のために、延伸過程(ひずみ:1.5)におけ る応力値も載せてある。これを見ると、延伸温 度の上昇とともに延伸応力は低下していくが, 得られたフィルムの破断強度は逆に大きくなっ ている。これは、延伸温度が高いものほど延伸 応力の低下によって変形がスムーズに進行する ためであると考えられる。前述したWAXD像の インプロセス計測結果とあわせて考えると、分 子鎖滑りに起因して延伸応力が低減されたこと が、溶融延伸において高強度フィルムが得られ た理由であると推察される。

表1	各延伸温度で延伸した際のひずみ1.5における延
	伸応力と得られた延伸フィルム(延伸比3.5倍)の
	破断強度的

延伸温度	(°C)	25	50	300	370
延伸応力	(MPa)	17.9	15.3	4.4	1.3
破断強度	(MPa)	55	60	80	193



図9 PTFEフィルムを300℃(a)および370℃(b)で延伸した際に記録したインプロセスWAXD像と応力/ひずみ曲 線の比較⁶⁾。溶融延伸(b)では,応力平坦領域の中間点付近から六方晶(100)反射が出現している。 WAXD像の延伸方向は左右方向。

5. 今後の展望

本稿では、UHMW-PEおよびPTFEの溶融延伸 過程における配向結晶化挙動が分子鎖絡み合い の解きほぐしに誘起されることをインプロセス 計測結果から明らかにしてきた。溶融延伸法に おいては、分子鎖絡み合い特性が相構造形成お よびその後の物性を支配しているので、温度や 速度といった延伸条件を様々に変えた際のイン プロセス計測を行うことによって、絡み合い解 きほぐし過程を最長とする最適延伸条件が見つ かる²⁾。最もシンプルな分子骨格を有するPEや PTFEを用いて分子鎖絡み合い特性が溶融延伸に 与える影響を見積もることができれば、これを 他の結晶性高分子に敷衍して、どの程度の分子 鎖の絡み合いが解きほぐされると(あるいは残 存すると), どのような相構造形成が起こるのか が予想できると考えられる。その結果、分子鎖 絡み合い特性(解きほぐしの難易や量)が高分 子材料の高性能化に果たす役割を時間的な指標 として具現化できると考えている。これにより 現在の製品開発主導のトライ・アンド・エラー 的な成形加工を, 狙った構造・物性を自在に発 現させる「テーラー・メード」成形加工へと脱 皮させる産業技術に発展させることができると 期待している。

6. 謝辞

本研究は,群馬大学・山延健教授および撹上将 規博士(現・信州大学助教)との共同研究成果で ある。

本研究に関する実験は, SPring-8利用課題 2003B0303-NL2b-np, 2004A0159-NL2b-np, 2005A0698-ND-p, 2005A0699-NL2b-np, 2005A0700-NI-np, 2007B1702, 2008A1148, 2008B1989, 2009B1780

において行われた。BL40B2担当の佐々木園博士 (現・京都工芸繊維大准教授)および増永啓康博 士(現・FSBL担当)に厚く御礼申し上げる。

なお、本研究の一部は新エネルギー・産業技 術総合開発機構(NEDO)産業技術研究助成事 業により行われた。

参考文献

- H. Uehara, et al., Macromol. Rapid Commun., 27, 966-970 (2006).
- M. Kakiage, et al., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 44, 2455-2467 (2006).
- 3) M. Kakiage, et al., Polymer, 47, 8053-8060 (2006).
- 4) M. Kakiage, et al., Polymer, 48, 7385-7392 (2007).
- 5) M. Kakiage, et al., J. Phys. Chem. B, 112, 5311-5316 (2008).
- 6) T. Morioka, et al., Macromolecules, 40, 9413-9419 (2007).
- 7) H. Uehara, et al., Adv. Funct. Mater., 22, 2048-2057 (2012).
- H. Uehara, et al., Macromol. Mater. Eng., 299, 669-673 (2014).
- 9) 上原宏樹, 高分子論文集, 64, 525-538 (2007).
- 10) 上原宏樹, SPring-8 利用者情報, 15号(4), 241-246 (2010).
- 11) H. Uehara, et al., Macromolecules, 29, 1540-1547 (1996).
- 12) H. Uehara, et al., Polymer, 39, 6127-6136 (1998).
- 13) H. Uehara, et al., Macromolecules, 32, 2761-2769 (1999).

筆者紹介



上原 宏樹 群馬大学

大学院理工学府分子科学部門 准教授 高分子学会,繊維学会,日本ゴム協会, プラスチック成形加工学会,日本放射 光学会などの会員 博士(理学) 主として高分子の固体構造・物性に関 する研究に従事