

ポリエチレン溶融延伸過程における 一時通過型結晶化挙動の *in-situ* 計測

攪上 将規 群馬大学大学院工学研究科 〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1
日本学術振興会特別研究員

上原 宏樹 群馬大学大学院工学研究科 〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

要旨 これまで、高分子材料の成形加工条件の最適化はトライ・アンド・エラー的な製品主導の技術開発によって進められてきた。しかし、このようなアプローチでは狙った構造・物性を発現させるための時間・コスト・エネルギーが莫大となり、高付加価値製品の開発にはなかなか結びつかないのが現状である。ここで、我々は高分子の特徴の一つである「分子鎖絡み合い」に注目し、変形過程における分子鎖絡み合い状態の変化を、シンクロトロン放射光を用いた *in-situ* (その場) 解析によって明らかにしてきた。このように、変形過程における構造変化を支配している分子鎖絡み合いの情報を取り入れることは、従来の高分子材料の成形加工をテーラー・メード化するという点でブレイクスルーとなり得ると期待される。本稿では、高性能樹脂である超高分子量ポリエチレンの溶融延伸過程における一時通過型結晶化挙動の *in-situ* 解析及びその結果から得られた分子鎖絡み合い特性と相構造形成メカニズムの相関について、我々の最近の知見を紹介する。

1. はじめに

最も単純な鎖状化合物であるアルカン（炭素原子数が数十個程度）を溶融状態から結晶化させると、十秒程度の極めて短い時間スケールで不安定相への「一時通過的」な結晶化が起こることが報告されており¹⁾、またその相構造形成メカニズムについても議論されている²⁾。これに対して、分子鎖の長いポリエチレンではこのような一時相の通過なしに安定な斜方晶ラメラ構造への結晶化が進行する。これは、分子鎖がアルカンよりも長くなることに起因して絡み合いが発生し、これにより溶融状態での運動性がアルカンに比べて制限されるためである。

一方、分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレン (UHMW-PE) では、溶融させるとこの分子鎖絡み合いがさらに多く発生し溶融粘度が大きくなるため、溶融状態からでも延伸することができる³⁻⁷⁾。この UHMW-PE の溶融延伸過程において、溶融非晶相から通常の結晶型である斜方晶へと配向結晶化する途中で六方晶への一時通過的な結晶化が起こることが、最近の我々の研究から明らかとなっている⁸⁾。仮想的に配向ポリエチレン非晶鎖を緩和させない状態で結晶化させると、一時通過的に不安定相である六方晶型が現れた後に安定相・斜方晶型に至ることは分子動力学計算から予測されていた⁹⁾が、実験的に確認されたのはこれが初めてである。このような UHMW-PE フィルムの溶融延伸過程における相構造変化を応力と温度の相図として表すと、Fig. 1 の実線矢印のようになる。

ここで、UHMW-PE ファイバー（配向試料）を張力下で昇温すると、斜方晶から中間相である六方晶を経て融解することが知られている (Fig. 1・破線矢印)¹⁰⁻¹⁸⁾。この六方晶の結晶形態は、ポリエチレンの高圧結晶化において最も安定な伸び切り鎖結晶と同様である¹⁹⁻²³⁾。したがって、この溶融延伸過程における一時通過的な六方晶の生成は、溶融状態で分子配向が導入されることで可能になると考えられる。一般に、溶融状態では分子運動性が高いため一旦分子配向が導入されてもすぐに緩和してしまうが、分子量が極めて大きい UHMW-PE では緩和時間が非常

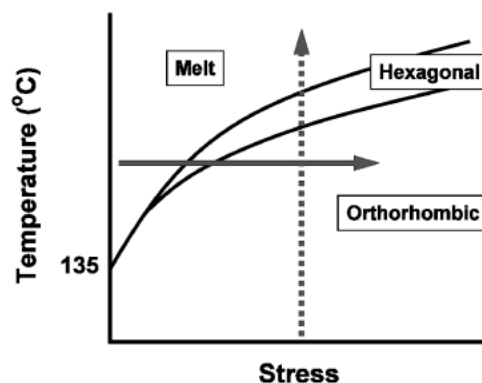


Fig. 1 Stress-temperature phase diagram for ultra-high molecular weight polyethylene (UHMW-PE) film. The solid arrow represents the melt-drawing process, and the broken arrow represents the heating process for an oriented sample.

に長くなるので^{24,25)}、結果として熔融状態であっても配向状態を維持することが可能となる。この過程で熔融状態において発生した分子鎖絡み合いが減少していく⁴⁻⁸⁾ことを考えると、分子鎖絡み合い状態の変化が六方晶への一時通過型結晶化に関係していると推察される。

ここで、UHMW-PE はエンジニアリング・プラスチックの一種として分類されており、その高い分子量によって優れた特性（耐摩耗性、摺動性、自己潤滑性、耐衝撃性、耐薬品性）を示すことが知られている。そのため、歯車や人工関節などの摺動部材やバッテリーセパレーター、繊維等の高性能材料として用いられている。しかし、高分子量であるということは分子鎖絡み合いの生成により熔融粘度が極めて高くなるため、高性能化に不可欠な分子配向の導入を困難にしているという側面も併せ持っている。本稿で紹介する熔融延伸法はこの分子鎖絡み合いを積極的に利用し、延伸過程で絡み合い量を減少させることによって異方性を引き出す成形加工法である。よって、UHMW-PE のように従来は成形加工性に難があるとされていた樹脂に対しても分子配向を導入することが可能であり、産業的にもその有用性が認められている^{26,27)}。さらに、この分子鎖絡み合いの制御を行うことができれば、例えば UHMW-PE 延伸試料ではその絡み合いを利用して結晶相/非晶相のナノ規則配列構造が発現した²⁸⁾ように、汎用樹脂からでもブロック共重合体のような自己組織化構造を形成することが可能になると期待される。したがって、このような分子鎖絡み合いの状態を定量化することは、他の高分子材料においても、その構造設計を行っていく上で重要な知見となると言える。

そこで、本研究ではこれら分子鎖絡み合い特性として異なる緩和時間成分の一時通過型結晶化への影響について議論した。すなわち、異なる分子量成分のブレンドあるいは延伸条件によって意図的に分子運動性を変化させ、一時通過型結晶化に対して緩和時間を指標とした統一的な見解を得ることを目指した。

このような UHMW-PE の熔融延伸過程における相構造変化を直接追跡するため、我々は *in-situ* (その場) 広角 X 線回折 (WAXD) 測定を試みた。しかし、通常の X 線回折装置を用いてこの *in-situ* 測定を行った場合、解析に十分な回折強度を得るためには露光時間が 60 秒程度も必要となり、数十秒単位の時間スケールで進行する六方晶の一時通過的な生成・消滅を明瞭に捉えることはできなかった。したがって、このような一時通過的な六方晶生成を追跡するためには、高輝度光源による X 線回折測定が極めて有効であると考えた。そこで、本研究では SPring-8 のシンクロトロン放射光を用いて *in-situ* 測定を行った。

2. 一時通過型結晶化における分子鎖絡み合い効果の定量化

分子鎖絡み合い特性と一時通過型結晶化挙動の相関を見積もるため、異なる分子量を有する 2 種類の UHMW-PE をブレンドすることによって、緩和時間を連続的に変化させた試料を調製した。このとき、試料としてメタロセン系 UHMW-PE を用いた。UHMW-PE には一般的なチーグラ触媒系とメタロセン触媒系で重合されたものがあるが、メタロセン触媒系の特徴はチーグラ触媒系のものに比べて分子量分布が狭いことにある。このような重合時の触媒系の違いによって、成形フィルムの熔融延伸挙動も異なることが報告されている⁵⁾。このように分子量分布が狭いメタロセン系 UHMW-PE をブレンドすれば、チーグラ触媒系試料に含まれるような中間の分子量領域が存在しない、バイモーダルな分子量分布を有する試料を調製することができる。これにより、熔融延伸過程における相構造変化を支配する分子量成分を定量的に見積もることができると考えた²⁹⁾。

試料は、旭化成ケミカルズ株式会社提供のメタロセン触媒系で重合された粘度平均分子量 (M_v) 1.07×10^7 と 1.73×10^6 を有する 2 種類の UHMW-PE を使用した。これらの試料の分子量分布を決定するためにゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行ったが、分子量が 10^7 を超える成分については検知不能であり、正確な分子量分布を求めることはできなかった。これは UHMW-PE の特徴を顕著に示しており、この高い粘度を有する成分の存在こそが熔融延伸を可能としている。したがって、その熔融延伸挙動は試料の熔融粘度特性、すなわち分子鎖絡み合い特性を評価する指標になると考えられる。この 2 種類の試料を、 $1.07 \times 10^7 / 1.73 \times 10^6 = 100/0$ 、 $75/25$ 及び $50/50$ の比率でブレンド後、熔融成形して分子鎖絡み合い特性の異なる 3 種類のフィルムを作製した。熔融延伸は、我々のグループが作製した高温延伸装置^{30,31)}を用いて、融点 (135°C) 以上の延伸温度 155°C 、延伸速度 24 mm/min の条件で引張り延伸した。その際、この高温延伸装置を SPring-8 / BL40B2 に敷設し、熔融延伸過程における WAXD 像変化を *in-situ* で測定した。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測定した。

2.1 応力-ひずみ挙動

まず、ブレンド比による応力-ひずみ挙動の違いを検討した。Fig. 2 は、各フィルムを 155°C で熔融延伸した際に記録した応力プロファイルである。これを見ると、熔融延伸の特長である平坦領域が出現している。このことから、延伸温度 155°C では熔融状態から相構造形成が進行していることがわかる。また、フィルム中の低分子量成分が増加するにしたがって、応力平坦領域の延伸応力が低下していることがわかる。ここで、応力平坦領域の延伸応力は分子

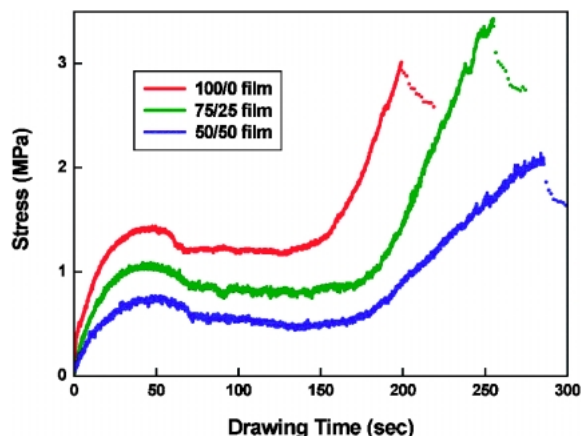


Fig. 2 Comparison of stress profiles recorded during melt-drawing at 155°C for the films prepared by blending with higher/lower-MW component ratios (wt%) of 100/0, 75/25 and 50/50 for UHMW-PEs with a viscosity average MW of 1.07×10^7 (higher) and 1.73×10^6 (lower).

鎖絡み合い密度（分子鎖一本あたりの平均絡み合い数）を反映していることが知られている^{4,5)}。したがって、フィルム中の低分子量成分が増加するのに伴い、分子鎖絡み合い密度も徐々に低下していると考えられる。このことから、ここで用いたフィルムはブレンド比によって分子鎖絡み合い密度の制御ができていると言える。

2.2 In-situ WAXD 解析

このような分子鎖絡み合い密度の異なるフィルムの熔融延伸過程における WAXD 像を *in-situ* で測定し、これを同時に記録した応力プロファイルと対比させることで相構造変化を検討した。まず、分子鎖絡み合い密度の最も大きい分子量 1.07×10^7 のみの 100/0 フィルムについて検討を行った。Fig. 3 は、100/0 フィルムの熔融延伸過程における WAXD 像と応力プロファイルの変化である。延伸前の WAXD 像では、無配向の非晶散乱のみが認められる。このことから、延伸開始時にはフィルムが完全に融解していることがわかる。延伸開始とともに応力が上昇していき、これに伴って非晶散乱が赤道線上に集まってきている。これは、延伸によって非晶鎖の配向が起こっていることを意味している。その後降伏点に達するが、WAXD 像上で結晶反射は依然として認められない。この降伏点通過後、応力平坦領域の始まりで配向非晶が突然消失し、それと同時に赤道線上にアーク状の強い六方晶 100 面反射が出現する。このとき、斜方晶反射はほとんど認められない。しかし、この六方晶反射は出現した直後から急激に減衰し始め、代わりにアーク状の斜方晶 110 面反射が出現し、次第にこれが強くなっていく。その後、応力平坦領域を通過し応力が立ち上がるが、回折ピークの強度比に大きな変化は認められない。

次に、今回検討した 3 種のフィルムのうちで分子鎖絡

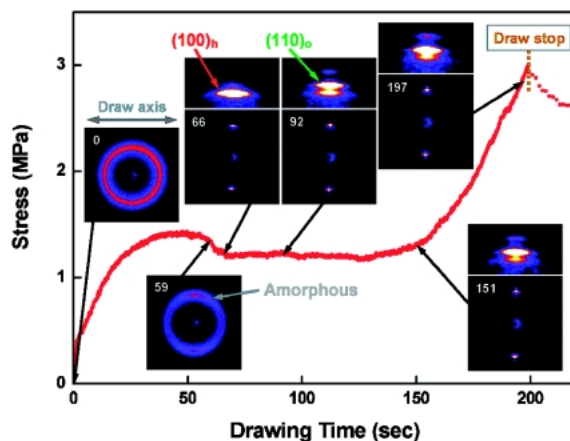


Fig. 3 Stress profile recorded at 155°C with corresponding change of *in-situ* wide-angle X-ray diffraction (WAXD) patterns for 100/0 film. The draw direction for the WAXD patterns is horizontal. Subscripts “o” and “h” designate the orthorhombic and hexagonal phases, respectively. Enlarged images of the crystalline reflection regions are indicated on the upper side. The drawing time in seconds is specified for each pattern.

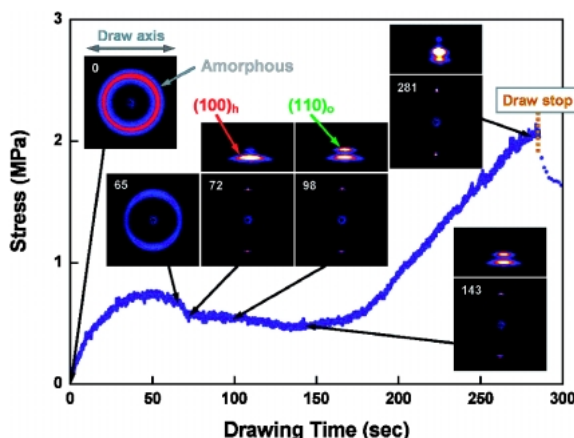


Fig. 4 Stress profile recorded at 155°C with corresponding change of *in-situ* WAXD patterns for 50/50 film.

み合い密度の最も小さい 50/50 のフィルムについても熔融延伸過程における *in-situ* 計測を行った (Fig. 4)。延伸前から降伏点に達するまでの WAXD 像変化は、100/0 フィルムと同様の挙動を示している。そして、100/0 フィルムと同じく応力平坦領域の始まりで配向非晶が突然消失し、それと同時に赤道線上にアーク状の強い六方晶 100 面反射が出現する。このとき、斜方晶反射はほとんど認められない。その直後から斜方晶 110 面反射が出現するが、100/0 フィルム (Fig. 3) とは異なり、六方晶 100 面反射の急激な減衰とそれに伴う斜方晶 110 面反射の急激な増大は確認されず、応力平坦領域では同程度の反射強度で推移していく。その後、応力が立ち上がるとともに斜方晶 110 面反射が急激に強くなり、また両方の結晶反射がアーク状からスポット状へと集中していく様子が確認できる。

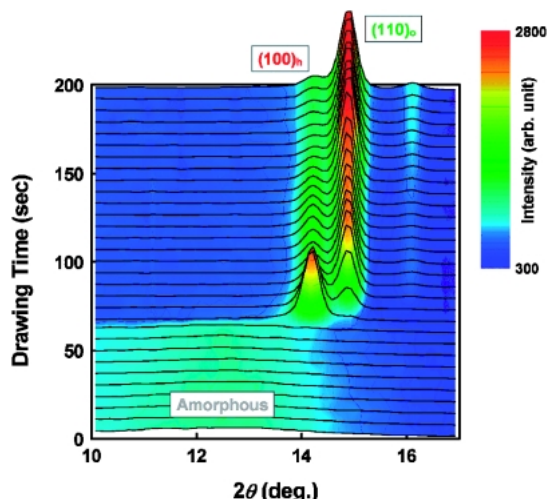


Fig. 5 3-D plot of WAXD line profiles extracted along the equators of the series of *in-situ* WAXD patterns recorded during melt-drawing of 100/0 film at 155°C.

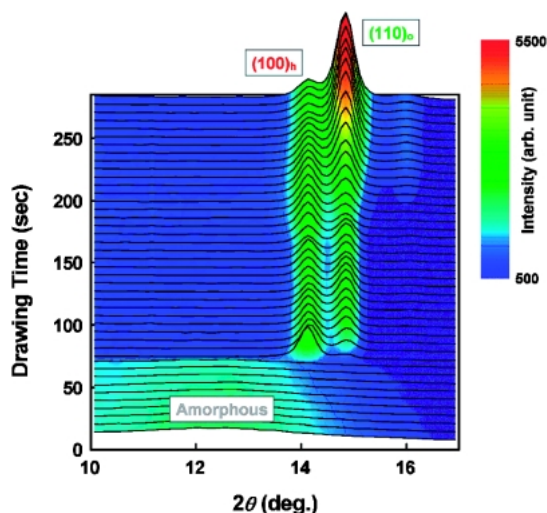


Fig. 6 3-D plot of WAXD line profiles extracted along the equators of the series of *in-situ* WAXD patterns recorded during melt-drawing of 50/50 film at 155°C.

ここで、このような相構造変化を定量的に議論するため、Fig. 3 及び 4 に示した *in-situ* WAXD 像から赤道線に沿ったプロファイルを切り出し、延伸時間に対してプロットした。ここでは、分子鎖絡み合い密度の最も大きい100/0フィルム (Fig. 5) と最も小さい50/50フィルム (Fig. 6) の結果を比較する。まず非晶散乱の変化を見ると、Fig. 3 及び 4 の WAXD 像変化でも確認されたように、どちらのフィルムでも結晶化の開始と同時に非晶強度が急激に低下し、その後はほぼ一定の強度で推移していることがわかる。このことから、分子鎖絡み合い密度の異なる100/0 及び50/50フィルムともに、結晶化の開始と同時に急激な配向非晶の消失が起こっていると言える。次に、六方晶100面及び斜方晶110面に対応する結晶反射の変化について比

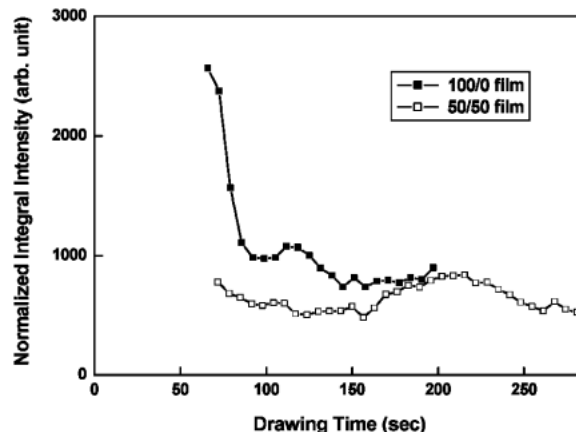


Fig. 7 Comparison of changes in integral intensities of the hexagonal (100) reflection peaks estimated from the series of equatorial line profiles shown in Figs. 5 and 6.

較した。Fig. 5を見ると、分子鎖絡み合い密度の大きい100/0フィルムでは結晶化の開始とともに六方晶100面反射のみが出現し、その量も多いことがわかる。そして、その直後に斜方晶110面反射への転移が急激に進行している。また、100/0フィルムでの六方晶から斜方晶への転移はほぼこの段階でしか起こっていない。一方、Fig. 6を見ると、分子鎖絡み合い密度の小さい50/50フィルムでも結晶化の開始とともに六方晶100面反射のみが出現することがわかるが、その量は100/0フィルム (Fig. 5) よりも明らかに少なく、結果として斜方晶への顕著な転移挙動が認められない。また、延伸後半の応力立ち上がりに対応する時間領域では六方晶が再び増加し、斜方晶へと転移していく様子が認められる。このことから、分子鎖絡み合い密度の異なる100/0 及び50/50フィルムの溶融延伸過程における相構造変化では、六方晶の生成と斜方晶への転移挙動に大きな違いがあると言える。

そこで、これら分子鎖絡み合い密度の異なるフィルムを溶融延伸した際の相構造変化の違いを、積分強度変化によって相対的に比較した。Fig. 5 及び 6 に示した赤道線プロファイルを、Lorentzian 関数と Gaussian 関数を組み合わせた Voigt 関数を用いて非晶散乱、六方晶100面反射、斜方晶110面及び200面反射のピークに分離した。これらのうち、六方晶100面反射の強度変化を比較することで、分子鎖絡み合い密度による転移挙動の違いを検討した。Fig. 7は、六方晶100面反射の積分強度変化をまとめたものである。これを見ると、分子鎖絡み合い密度の異なる100/0 及び50/50フィルムともに同程度の延伸時間で六方晶が突然出現していることがわかる。この延伸時間は、Fig. 3 及び 4 で認められた応力平坦領域の開始時間、また、配向非晶の消失する延伸時間と一致している。絡み合い密度の大きい100/0フィルムでは、その直後に斜方晶への転移による六方晶の急激な強度の低下が認められるが、絡み合い密度の小さい50/50フィルムでは、この斜方晶への転移によ

る六方晶の強度の低下が緩やかで、かつ、さらに延伸後半で六方晶が再び増加していることがわかる。この六方晶の再増加が起こるひずみ領域は、Fig. 4で認められた応力立ち上がりを示すひずみ領域と一致している。ここで、六方晶反射強度の絶対値を比較すると、100/0及び50/50フィルムで大きく異なっていることがわかる。両フィルムで共通して結晶化開始段階での六方晶の急激な出現が観察されることから、これはどちらのフィルムにも含まれる分子量の高い成分、つまり絡み合い密度の大きい成分によるものであると予想される。出現する六方晶の強度が50/50フィルムでは100/0フィルムのほぼ半分になっていることも、この予想を支持している。また、延伸後半での六方晶の再増加は50/50フィルムのみで認められた。このフィルムが分子量の低い成分、つまり絡み合い密度の小さい成分を含んでいることを考えると、これは分子鎖絡み合い密度の小さい成分によるものと予想される。すなわち、熔融延伸過程においては、分子鎖絡み合い密度の大きい成分と小さい成分の「相分離」が起こると考えられる。また、結晶化開始段階において絡み合い密度の大きい成分のみの特徴が現れていることから、この段階ではすでに相分離が進行していると考えられる。すなわち、熔融非晶の配向過程において相分離が起こると予想される。分子量分布が狭いメタロセン系UHMW-PEをブレンドすることによって分子鎖絡み合い密度を系統的に変化させたからこそ、このような特異な相転移メカニズムを解明するに至ったと言える。

3. 熔融延伸における分子量特性及び延伸条件の効果

このように、分子鎖絡み合い特性によって六方晶結晶化にタイムラグが生じることは、この挙動が延伸速度や温度といった非晶鎖の分子運動性を支配するパラメーターにも大きく影響されることを暗示している。また、分子量だけではなく分子量分布もこの特異な一時通過型結晶化挙動と相関していると考えられる。そこで、分子量特性及び延伸条件を変化させてUHMW-PEの熔融延伸を行い、その際の相構造変化を比較、検討した³²⁾。

3.1 分子量分布の効果

分子量特性の効果を見積もるため、ここでは異なる触媒系、すなわちメタロセン及びチーグラ系触媒系で重合されたUHMW-PEを試料として選択した。これによって、熔融延伸過程での相構造形成における試料分子量分布の効果が明らかになると期待される。そこで、これら分子量分布の異なる試料から作製したフィルムを両フィルムの延伸可能な最高温度である160°Cにて延伸し、前節と同様に*in-situ*解析を行うことでその相構造変化を検討した。なお、この分子量分布の効果を検討する際の延伸速度は、常に通常速度(24 mm/min)とした。

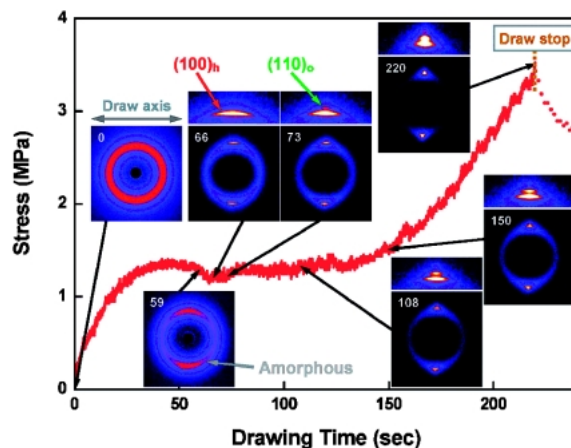


Fig. 8 Stress profile recorded at 160°C with corresponding change of *in-situ* WAXD patterns for metallo-catalyzed UHMW-PE film with a narrower MW distribution (MWD).

Fig. 8は、分子量分布が狭いメタロセン系フィルム(前節の100/0フィルム)を延伸温度160°Cで熔融延伸した際に*in-situ*測定したWAXD像と応力プロファイルの変化である。まず応力プロファイルを見ると、熔融延伸の特長である平坦領域が出現している。また、応力平坦領域通過後、応力の上昇によってひずみ硬化現象が起こっていることがわかる。次にWAXD像変化を見ると、延伸開始とともに応力が上昇し、これに伴って非晶散乱が赤道線上に集まってきている。これは、非晶鎖の配向を示している。その後降伏点に達するものの、結晶反射は認められない。この降伏点通過後、応力平坦領域の開始点で非晶散乱が急激に減少し、それと同時に赤道線方向に強い六方晶100面反射が突如として出現する。この時、斜方晶反射はほとんど認められない。その直後から斜方晶110面反射が出現し始め、応力平坦領域を通過する間は徐々に強くなっていく。この間、六方晶100面反射と共存している。その後、応力が立ち上がるとともに斜方晶110面及び200面反射が強くなり、同時にアーク状からスポット状へと変化していく様子が見られる。

これに対して、同程度の M_v (1.00×10^7)を有するものの分子量分布が広いチーグラ系フィルムの熔融延伸過程(Fig. 9)では、その相構造変化がメタロセン系フィルムと大きく異なっている。まず応力プロファイルを見ると、メタロセン系フィルムと同様に平坦領域が出現しているが、その応力値はチーグラ系フィルムの方が低いことがわかる。これは、チーグラ系フィルムは分子量分布が広く、同程度の M_v であっても低い分子量を有する成分を多く含んでいるためであると考えられる。次にWAXD像変化を見ると、降伏点まではメタロセン系フィルム(Fig. 8)と同様であることがわかる。しかし、応力平坦領域に入っても依然として結晶反射は認められない。そして、応力平坦領域の中間点付近から六方晶100面反射のみが出現し、次

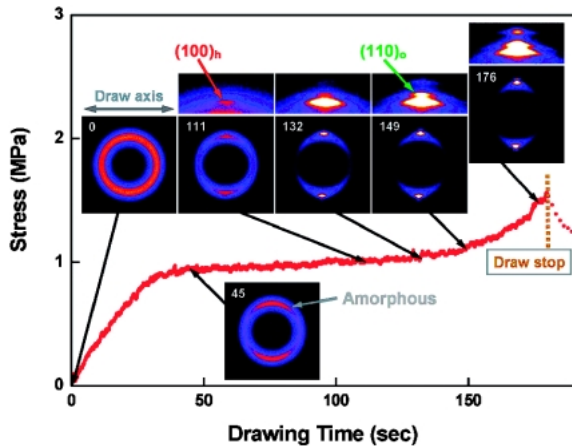


Fig. 9 Stress profile recorded at 160°C with corresponding change of *in-situ* WAXD patterns for Ziegler-catalyzed UHMW-PE film with a broader MWD.

第に強くなっていく。その後斜方晶110面反射も出現し始め、応力が立ち上がるとともに斜方晶110面及び200面反射が強くなっていく。このような応力平坦領域の中間点付近からの穏やかな六方晶結晶化は、バイモーダルな分子量分布を有するフィルム（前節の50/50フィルム）でも観察されなかった挙動である。

そこで、これらメタロセン系及びチーグラー系フィルムを溶融延伸した際の相構造変化の違いを、積分強度変化によって相対的に比較した。前節と同様に分離したピークのうち、六方晶100面反射と斜方晶110面反射の強度変化を比較することで、溶融延伸過程における結晶化機構を検討することができる。また、子午線プロファイルからも非晶散乱の積分強度を同様にして求めた。これを赤道線方向の非晶散乱の積分強度と比較することで、溶融延伸過程における非晶鎖の配向挙動を評価することができる。これらのピークの溶融延伸過程における積分強度変化を、メタロセン系及びチーグラー系フィルムについてそれぞれ Fig. 10 (a)及び(b)にまとめた。なお、図中の斜線部は各フィルムの応力プロファイル (Fig. 8 及び 9) における平坦領域を示している。まず六方晶100面反射の積分強度変化を見ると、メタロセン系フィルム (Fig. 10 (a)) では応力平坦領域の開始点で急激な六方晶結晶化が進行していることがわかる。その後、応力平坦領域の間は一定強度で推移し、ひずみ硬化に伴って強度が増加していく。一方、チーグラー系フィルム (Fig. 10 (b)) では応力平坦領域の開始点で六方晶結晶化が起こらず、中間点付近から六方晶反射が出現し、徐々に増加していく。次に斜方晶110面反射の積分強度変化を見ると、メタロセン系フィルム (Fig. 10 (a)) では六方晶結晶化直後から徐々に増加し、さらに延伸後期で急激な増加が見られる。一方、チーグラー系フィルム (Fig. 10 (b)) では六方晶結晶化の後にわずかに出現し、ひずみ硬化領域で急激な増加が進行している。

さらに、溶融延伸に伴う非晶散乱の積分強度変化を検討

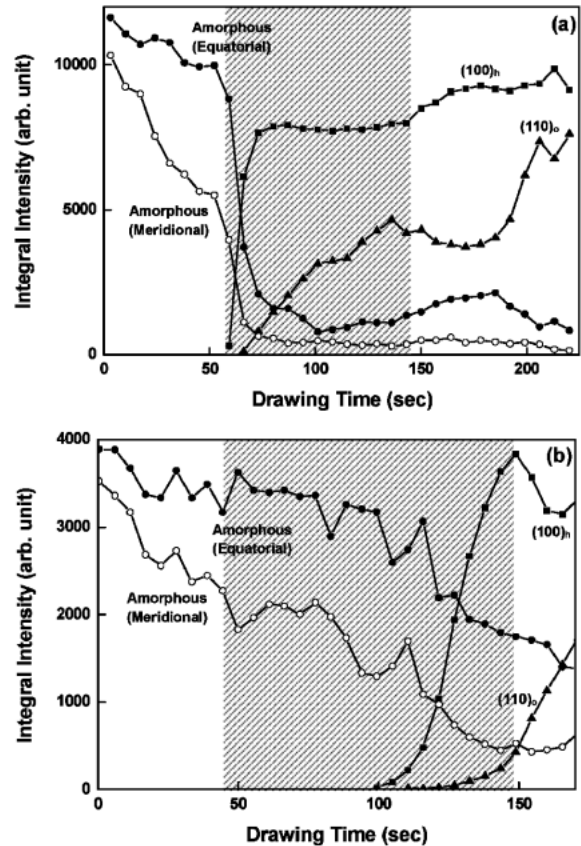


Fig. 10 Changes in integral intensities of the amorphous scattering (filled circle), hexagonal (100) (filled square) and orthorhombic (110) (filled triangle) reflection peaks evaluated from the equatorial line profiles extracted from the series of *in-situ* WAXD patterns depicted in Figs. 8 and 9. Changes of the meridional amorphous scattering (open circle) are also plotted for comparison. The shaded areas indicate the plateau stress region estimated from the stress profiles in Figs. 8 and 9: (a) Metallocene-catalyzed UHMW-PE film, (b) Ziegler-catalyzed UHMW-PE film.

した。どちらのフィルムも赤道線及び子午線方向の非晶散乱の強度は延伸とともに減少しているが、これは延伸によってフィルム厚が減少していくことによるものである。ここで、メタロセン系フィルム (Fig. 10 (a)) の溶融延伸過程においては、延伸開始とともに赤道線及び子午線方向の強度の差が増大していくことから、非晶鎖の配向が進行していることがわかる。その後、応力平坦領域の開始点で六方晶への急激な結晶化に伴ってどちらの方向の非晶散乱強度も急激に減少している。同様に、チーグラー系フィルム (Fig. 10 (b)) の溶融延伸過程においても延伸開始とともに非晶鎖の配向が進行していることがわかる。しかし、応力平坦領域の開始点から中間点の間では非晶散乱強度の差はあまり変化せず、このことはこのひずみ領域では非晶鎖の配向がほとんど進んでいないことを示している。このチーグラー系フィルムは分子量分布が広く、メタロセン系フィルムに比べて低い分子量を有する成分を多く含んでいるこ

とを考えると、この領域では分子鎖すべりを伴う絡み合いの解きほぐしが進行していると推測される。

ここで、我々の以前の研究から、 M_v の小さいチーグラ系 UHMW-PE (約 4.00×10^6) を用いて熔融延伸を行った際も、各ピークの積分強度変化は今回の M_v の大きいチーグラ系フィルムの熔融延伸と同様の挙動、すなわち応力平坦領域の中間点付近から進行する緩やかな六方晶結晶化と分子鎖すべりを示唆する非晶散乱強度の変化が観察されていた⁸⁾。したがって、このような熔融延伸挙動は分子量分布が広いという試料の一次構造に起因した現象であると考えられる。すなわち、分子量分布が広いチーグラ系試料では、中程度の分子量成分によって高低の分子量成分との間に絡み合いネットワークが形成されるために、バイモーダルな分子量分布を有するメタロセン系プレンド試料で起こったような「異なる絡み合い成分の相分離」(前節参照)が妨げられ、穏やかな六方晶結晶化が進行すると言える。

これら重合触媒系の異なるフィルムの熔融延伸過程における相構造形成メカニズムをまとめると、次のようになる。メタロセン系フィルムでは、まず延伸開始とともに熔融非晶鎖の配向が進行する。そして降伏点通過後、応力平坦領域の始まりで配向非晶から六方晶への結晶化が急激に進行する。そして、その直後から斜方晶が出現し始め、その後ひずみ硬化領域で斜方晶結晶化が進行する。すなわち、メタロセン系フィルムの熔融延伸過程は、「非晶鎖の配向」、「応力平坦領域の開始点での急激な六方晶結晶化」、「延伸後期の斜方晶結晶化」の主に3つのカテゴリーからなっているとと言える。一方、チーグラ系フィルムでも、メタロセン系フィルムと同様に延伸開始とともに熔融非晶鎖の配向が進行する。しかし、降伏点を越えると非晶鎖の配向はそれ以上進行せず、応力平坦領域の開始とともに配向非晶鎖のすべりを伴う絡み合いの解きほぐしが進行する。この分子鎖すべりが飽和し、分子鎖が引っかかり始める応力平坦領域の中間点付近から、徐々に六方晶結晶化が進行する。その後斜方晶も出現し、ひずみ硬化領域で六方晶から斜方晶への結晶転移が急激に進行するために、六方晶の減少と斜方晶の増加が認められる。このように、チーグラ系フィルムの熔融延伸過程では、「非晶鎖の配向」の後に「分子鎖すべりを伴う絡み合いの解きほぐし」という、メタロセン系フィルムでは見られないカテゴリーを経てから六方晶結晶化が徐々に進行していることがわかる。また、この過程では、始めの「非晶鎖の配向」と3つ目の「六方晶結晶化」の際に無配向非晶成分の量が顕著に少なくなるため、2段階にわたる非晶散乱の減少が認められる。一方、メタロセン系フィルムでは、「非晶鎖の配向」に引き続いてすぐに「六方晶結晶化」が起こるため、無配向非晶散乱の減少は1段階となる。以上のことから、重合触媒系による分子量特性の違いは、六方晶への結晶化を含む熔融延伸過程での特異な相構造形成メカニズム

を支配していると言える。

3.2 延伸条件の効果

UHMW-PEの固相延伸では、最大延性・物性を与える延伸条件(延伸温度と延伸速度)の組み合わせには「温度-ひずみ速度換算則」が成り立つことが知られている³³⁾。すなわち、低温で延伸する場合は分子の運動が比較的遅いのでよりゆっくりとした速度で延伸することが求められ、これとは逆に、高温で延伸する場合は速い速度で延伸しないと延伸過程での分子鎖の緩和によって効果的な延伸が行えない。本研究の熔融延伸は、熔融状態における分子鎖の緩和時間よりも速い速度で試料を変形させることによって分子配向を導入する超延伸法であり、この際に起こる相構造形成にも温度とひずみ速度が影響していると予想される。実際、我々の以前の研究から、熔融延伸における最大延性・物性を与える延伸速度は延伸温度によって異なり、高温では高速延伸が適していることがわかっている^{4,5)}。

ここで、前述した同程度の M_v を有するメタロセン系フィルムとチーグラ系フィルムの熔融延伸過程における *in-situ* 測定結果から、その相構造形成メカニズムには試料の分子量特性が大きく反映していることがわかっている。特に、メタロセン系フィルムでは六方晶結晶化が急激に起こるため、この特異な結晶化挙動と延伸条件の関連を議論するのに適していると言える。そこで、本項の延伸条件の効果の検討においては、分子量分布が狭いメタロセン系フィルムを用いることとした。延伸条件については、前述の延伸温度160°C、延伸速度24 mm/minでの熔融延伸 (Fig. 8) を基準として、延伸温度あるいは延伸速度を変えたときの相構造形成メカニズムを比較した。

まず、異なる延伸速度で行った熔融延伸について、延伸挙動と相構造変化の相関を検討した。Fig. 11は、メタロセン系フィルムの160°C延伸を高速(48 mm/min)で行った

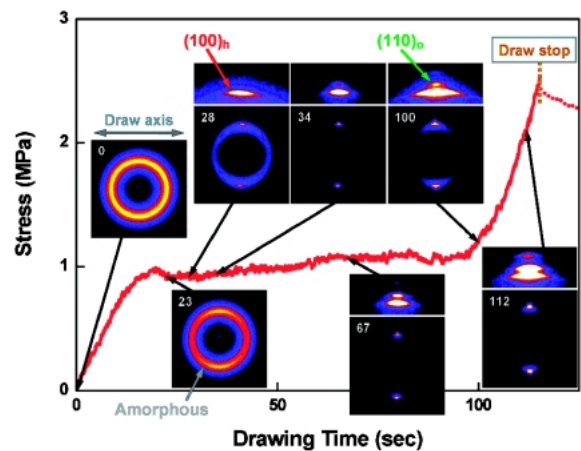


Fig. 11 Stress profile recorded at 160°C and the higher-speed drawing (48 mm/min) with corresponding change of *in-situ* WAXD patterns for metalloocene-catalyzed UHMW-PE film.

際に *in-situ* 測定した WAXD 像と応力プロファイルの変化である。まず応力プロファイルを見ると平坦領域を示しており、またその応力値は通常速度 (24 mm/min) での延伸 (Fig. 8) とほとんど同じである。これは、溶融状態での分子鎖絡み合いが同程度であることを反映している。ここで、高速延伸の応力平坦領域の長さは通常速度延伸の約半分であり、横軸の延伸時間をひずみに換算するとその長さはどちらの延伸速度でも同程度となる。このことから、応力平坦領域に対しては延伸速度、すなわちひずみ速度の影響は小さいと言える。また、延伸が進行するとどちらの延伸速度の場合もひずみ硬化領域で応力が立ち上がってくる。この場合、延伸時間をひずみに換算して比較しても、この立ち上がりは高速延伸の方が急激であった。これは、高速延伸では分子鎖が引っかかり易く、それに伴って起こるひずみ硬化が顕著に進行するためであると考えられる。次に WAXD 像変化を見ると、応力平坦領域までの相構造形成メカニズムは通常速度延伸 (Fig. 8) とほぼ同様であり、この領域においてはひずみ速度の効果が顕著に現れないと言える。このことは、応力平坦領域に対応するひずみ領域の長さがほぼ同じであったこととよく対応している。これは、溶融非晶あるいは六方晶の状態では分子運動性が高いために緩和時間が長く、どちらのひずみ速度で延伸しても同様の分子鎖すべりが起こることを意味している。さらに延伸すると、結晶化の開始とともに六方晶100面反射の強度が急激に増加するが、その直後に減少し、代わりに斜方晶110面反射の強度が増加している様子が見られる。そして、応力平坦領域を通過する間は斜方晶110面反射が徐々に強くなっていくが、この間、六方晶100面反射と共存し続けている。

そこで、高速延伸した際の相構造変化を通常速度延伸 (Fig. 10(a)) と同様に積分強度変化によって相対的に比較した。Fig. 12 に赤道線及び子午線方向の非晶散乱、六方晶100面及び斜方晶110面反射の溶融延伸過程における積分強度変化を示す。なお、図中の斜線部は応力プロファイル (Fig. 11) から見積った平坦領域である。まず非晶散乱の積分強度変化を見ると、延伸開始とともに赤道線及び子午線方向の差が増大していくことから、非晶鎖の配向が進行していることがわかる。その後、応力平坦領域の開始点で六方晶への急激な結晶化に伴ってどちらの方向の非晶散乱も急激に減少している。次に六方晶100面及び斜方晶110面反射の積分強度変化を見ると、まず応力平坦領域の開始点で六方晶のみが出現している。そして、その直後から結晶転移に伴う六方晶の減少と斜方晶の増加が見られる。しかし、六方晶は完全に転移せず再び増加していき、ひずみ硬化とともに急激な六方晶の減少と斜方晶の増加が起こっている。

次に、溶融延伸過程における相構造形成に与える延伸温度の効果を検討した。ここでは、メタロセン系フィルムを160°C延伸した場合 (Fig. 8 及び10(a)) と155°C延伸した場

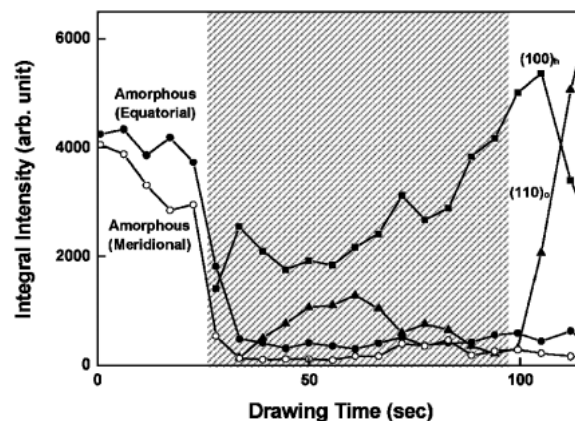


Fig. 12 Changes in integral intensities of the amorphous scattering (filled circle), hexagonal (100) (filled square) and orthorhombic (110) (filled triangle) reflection peaks evaluated from the equatorial line profiles extracted from the series of *in-situ* WAXD patterns depicted in Fig. 11. Changes of the meridional amorphous scattering (open circle) are also plotted for comparison. The shaded area indicates the plateau stress region estimated from the stress profile in Fig. 11.

合 (Fig. 3 及び 7) を比較した。まず応力プロファイルを見ると、どちらも平坦領域を示し、またその応力値もほぼ同じであることがわかる。一方、両延伸温度での *in-situ* WAXD 像変化を比較すると、降伏点までの WAXD 像変化はどちらの延伸温度でも同様に非晶鎖の配向による非晶散乱の赤道線上への集中が認められた。そして、応力平坦領域の開始点で非晶散乱が突然消失し、それと同時に赤道線方向に強い六方晶100面反射が出現する点も同じである。相構造変化の違いはその後の延伸領域で現れ、160°C延伸では斜方晶110面反射が出現し、次第に強くなっていく。この間、六方晶100面反射の強度はほぼ一定である (Fig. 8 及び10(a))。一方、155°C延伸ではこの六方晶反射は出現した直後から急激に減衰し始め、代わりに斜方晶110面反射が急激に強くなっている (Fig. 3 及び 7)。すなわち、六方晶から斜方晶へ転移が160°C延伸に比べて急激に進行していることがわかる。このように、延伸温度は UHMW-PE の溶融延伸過程における相構造変化、特に六方晶から斜方晶へ転移挙動に大きな影響を及ぼしていると言える。前述したように、六方晶における分子運動性は斜方晶に比べて高いと予想され、より高温においては分子運動性の高い六方晶状態で長い時間領域を存在することができるため、延伸温度160°Cでは斜方晶への転移が徐々にしか進行しなかったと考えられる。

ここで、160°C高速延伸 (Fig. 11 及び 12) と155°C通常速度延伸 (Fig. 3 及び 7) を比較すると、どちらの場合も応力平坦領域の開始点で非晶散乱の消失と六方晶100面反射の出現が同時に起こっている。そして、その直後に結晶転移に伴う六方晶の減少と斜方晶の増加、すなわち一時通過的な六方晶結晶化挙動が観察された。このように、155°C

延伸した場合と2倍のひずみ速度で160°C延伸した場合で同様の一時通過的な六方晶結晶化挙動が認められることは、熔融延伸過程で起こる一時通過的な六方晶の形成機構について「温度-ひずみ速度換算則」が成り立っていることを示している。

以上の結果から、UHMW-PEの熔融延伸における相構造変化には、一時通過型結晶化を媒介とした「温度-ひずみ速度換算則」が成り立っていると言える。また、160°C高速延伸では、一時通過的な六方晶結晶化とともに、155°C通常延伸では見られなかった延伸過程における六方晶の増加も観察された (Fig. 12)。これは160°C通常延伸に類似の挙動である (Fig. 10(a))。すなわち、延伸温度と延伸速度の効果を比較すると、延伸温度の効果が非常に大きいことがわかる。これは、理論的な「温度-ひずみ速度換算則」では温度とひずみ速度の対数が比例関係にあることもよく一致している。これらのことは、六方晶結晶化メカニズムは、試料の分子量特性及び延伸条件によって若干異なるものの、基本的に非晶鎖の分子運動性を指標として統一的に記述できることを暗示している。

4. 今後の展望

本稿では、UHMW-PE 熔融延伸過程における六方晶への一時通過型結晶化挙動に注目し、これと分子鎖絡み合い特性との相関について議論してきた。ここで、この六方晶相は高圧結晶化により出現する結晶型であり、分子鎖が回転しているため滑りやすく、液晶的な挙動を示すと言われている^{14,22)}。したがって、熔融延伸による配向結晶化においては、分子配向に適した六方晶を通過して安定な斜方晶へと結晶化することによって、分子鎖すべりによる分子末端のランダム分布が進み、結果として優れた機械物性 (破断強度・屈曲強度等) を有するフィルムが得られると考えられる。例えば、UHMW-PE の熔融延伸試料では破断強度約1.0 GPa と、ケブラー繊維に匹敵する物性値が得られている⁵⁻⁷⁾。この熔融超延伸は、超高分子量成分では熔融非晶鎖の緩和時間が長いことを利用して、変形によって導入された非晶配向を維持し配向結晶化を行う点に特徴があるので、結晶性の超高分子量樹脂であればポリエチレン以外の汎用性高分子材料にも適用可能である。実際、我々は同様の *in-situ* 計測によって、超高分子量ポリテトラフルオロエチレンの熔融延伸過程についても議論している³⁴⁾。

このように、変形過程における構造形成メカニズムの解明は高分子材料の成形加工において非常に重要な意味を持っている。しかし、現在の製品開発において、この構造形成メカニズムは最終的に得られたデッドサンプルに対して顕微鏡的手法を用いた *ex-situ* (後での) 構造解析を行うことで予測されているに過ぎないのが現状である。したがって、*in-situ* 計測によって変形過程における構造変化を支配している分子鎖絡み合いの情報を取り入れることは、高

分子材料の構造設計においてブレイクスルーとなり得ると期待される。特に、この熔融延伸法においては、分子鎖絡み合い特性が相構造形成及びその後の物性を支配している。したがって、温度や速度といった延伸条件を様々に変えた際の *in-situ* 計測を行うことによって、絡み合いの解きほぐし過程を最長とする最適延伸条件が見つかることになる。最もシンプルな分子骨格を有するポリエチレンを用いて分子鎖絡み合い特性が熔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。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れば、新しい成形加工アプローチを構築することも可能であろう。さらに、将来的にはこのような熔融変形過程における相構造発現メカニズムに関する知見を利用して、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も発展させることができると期待される。

謝辞

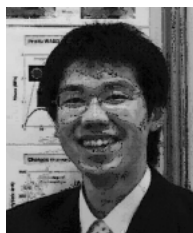
本研究を行うにあたり、平安女学院大学・村上昌三先生、東京理科大学・澤井大輔先生、群馬大学・甲本忠史先生、山延健先生、高橋浩先生にご指導・ご協力いただきました。シンクロトロン放射光測定は、高輝度光科学研究センター (JASRI)・SPring-8 の BL40B2 を利用して行われました。JASRI/SPring-8・BL40B2 担当の井上勝晶博士、佐々木園博士、増永啓康博士に厚く御礼申し上げます。また、UHMW-PE 試料をご提供下さった旭化成ケミカルズ株式会社に深く感謝いたします。なお、本研究の一部は平成16-20年度新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 産業技術研究助成事業により行われました。

参考文献

- 1) E. B. Sirota and A. B. Herhold: *Science* **283**, 529 (1999).
- 2) H. Kraack, M. Deutsch and E. B. Sirota: *Macromolecules* **33**, 6174 (2000).
- 3) Z. Bashir and A. Keller: *Colloid Polym. Sci.* **267**, 116 (1989).
- 4) H. Uehara, M. Nakae, T. Kanamoto, A. E. Zachariades and R. S. Porter: *Macromolecules* **32**, 2761 (1999).
- 5) M. Nakae, H. Uehara, T. Kanamoto, T. Ohama and R. S. Porter: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **37**, 1921 (1999).
- 6) M. Nakae, H. Uehara, T. Kanamoto, A. E. Zachariades and R. S. Porter: *Macromolecules* **33**, 2632 (2000).
- 7) H. Uehara, R. Yoshida, M. Kakiage, T. Yamanobe and T. Komoto: *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 7801 (2006).
- 8) H. Uehara, M. Kakiage, T. Yamanobe, T. Komoto and S. Murakami: *Macromol. Rapid Commun.* **27**, 966 (2006).
- 9) A. Koyama, T. Yamamoto, K. Fukao and Y. Miyamoto: *Phys. Rev. E* **65**, 050801 (2002).
- 10) A. J. Pennings and A. Zwiijnenburg: *J. Polym. Sci., Polym.*

- Phys. Ed. **17**, 1011 (1979).
- 11) S. Rastogi and J. A. Odell: *Polymer* **34**, 1523 (1993).
 - 12) H. Uehara, T. Kanamoto, A. Kawaguchi and S. Murakami: *Macromolecules* **29**, 1540 (1996).
 - 13) K. Tashiro, S. Sasaki and M. Kobayashi: *Macromolecules* **29**, 7460 (1996).
 - 14) K. Kuwabara and F. Horii: *Macromolecules* **32**, 5600 (1999).
 - 15) Y. K. Kwon, A. Boller, M. Pyda and B. Wunderlich: *Polymer* **41**, 6237 (2000).
 - 16) D. M. Rein, L. Shavit, R. L. Khalfin, Y. Cohen, A. Terry and S. Rastogi: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **42**, 53 (2004).
 - 17) S. Ratner, A. Weinberg, E. Wachtel, P. M. Moret and G. Marom: *Macromol. Rapid Commun.* **25**, 1150 (2004).
 - 18) S. Watanabe, J. Dybal, K. Tashiro and Y. Ozaki: *Polymer* **47**, 2010 (2006).
 - 19) B. Wunderlich and T. Arakawa: *J. Polym. Sci., Part A* **2**, 3697 (1964).
 - 20) D. C. Bassett and B. Turner: *Nature Phys. Sci.* **240**, 146 (1972).
 - 21) T. Asahi: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **22**, 175 (1984).
 - 22) S. Rastogi, L. Kurelec and P. J. Lemstra: *Macromolecules* **31**, 5022 (1998).
 - 23) L. Kurelec, S. Rastogi, R. J. Meier and P. J. Lemstra: *Macromolecules* **33**, 5593 (2000).
 - 24) C. W. M. Bastiaansen, H. E. H. Meyer and P. J. Lemstra: *Polymer* **31**, 1435 (1990).
 - 25) P. J. Barham and D. M. Sadler: *Polymer* **32**, 393 (1991).
 - 26) 竹山英伸, 上原宏樹, 攪上將規: 特開2005-313391 (2005).
 - 27) 竹山英伸, 上原宏樹, 攪上將規: 特開2005-314544 (2005).
 - 28) H. Uehara, K. Takeuchi, M. Kakiage, T. Yamanobe and T. Komoto: *Macromolecules* **40**, 5820 (2007).
 - 29) M. Kakiage, T. Yamanobe, T. Komoto, S. Murakami and H. Uehara: *Polymer* **47**, 8053 (2006).
 - 30) S. Murakami, K. Tanno, M. Tsuji and S. Kohjiya: *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* **72**, 418 (1995).
 - 31) 村上昌三: *日本化学会誌* **2**, 141 (2000).
 - 32) M. Kakiage, T. Yamanobe, T. Komoto, S. Murakami and H. Uehara: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **44**, 2455 (2006).
 - 33) T. Kanamoto, A. Tsuruta, K. Tanaka, M. Takeda and R. S. Porter: *Macromolecules* **21**, 470 (1988).
 - 34) T. Morioka, M. Kakiage, T. Yamanobe, T. Komoto, Y. Higuchi, H. Kamiya, K. Arai, S. Murakami and H. Uehara: *Macromolecules*, in press.

● 著者紹介 ●

**攪上將規**

群馬大学大学院工学研究科博士後期課程
物質工学専攻 2年
日本学術振興会特別研究員
E-mail: d06c103@gs.eng.gunma-u.ac.jp
専門: 高分子材料物性

【略歴】

平成16年3月群馬大学工学部材料工学科卒業, 平成18年3月群馬大学大学院工学研究科博士前期課程材料工学専攻修了, 修士(工学)。平成19年4月より日本学術振興会特別研究員。
平成19年2月愛知県若手研究者奨励事業第1回わかしゃち奨励賞最優秀賞受賞。

**上原宏樹**

群馬大学大学院工学研究科応用化学・生物化学専攻 准教授
E-mail: uehara@chem-bio.gunma-u.ac.jp
専門: 高分子構造・物性

【略歴】

平成4年3月東京理科大学理学部化学科卒業, 平成9年3月東京理科大学大学院理学研究科化学専攻博士課程修了, 博士(理学)。平成7年4月米国マサチューセッツ大学博士研究員, 平成9年4月群馬大学工学部助手, 平成19年5月より現職。
平成11年5月高分子学会研究奨励賞受賞。

***In-Situ* Synchrotron X-ray Measurements for Transient Crystallization during Drawing from Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Melts**

Masaki KAKIAGE Research Fellow of the Japan Society for the Promotion of Science
Graduate School of Engineering, Gunma University, Kiryu, Gunma 376-8515,
Japan

Hiroki UEHARA Graduate School of Engineering, Gunma University, Kiryu, Gunma 376-8515,
Japan

Abstract The relationship between entanglement characteristics and transient crystallization during drawing from ultra-high molecular weight polyethylene (UHMW-PE) melts is discussed, based on a combination of *in-situ* X-ray measurement and stress profile analysis. Films having different entanglement characteristics were prepared in order to evaluate the effect of different entangled state. Crystallization into a transient hexagonal phase occurred, and then it rapidly transformed into an orthorhombic phase for the film exhibiting higher plateau stress. In contrast, the film exhibiting lower plateau stress exhibited a gentle transformation and a resurgence of the hexagonal phase in the later stage of drawing. These results demonstrate that "entanglement phase separation" proceeds during melt-drawing of UHMW-PE. Moreover, the effects of MW distribution (MWD) and processing conditions are discussed. The orientation of amorphous chains was a substantial difference in the subsequent crystallization into the hexagonal phase, reflecting the MWD of each sample film. Rapid crystallization into the hexagonal phase occurred for metallocene-catalyzed UHMW-PE film. In contrast, gradual crystallization occurred for the Ziegler-catalyzed one, suggesting an ease of chain slippage during drawing. These results demonstrate that the difference in the MWD due to the polymerization catalyst system dominates the phase development mechanism during melt-drawing. The effect of the processing conditions, i.e., the strain rate and drawing temperature, is also discussed. The obtained results indicate that the traditional temperature-strain rate relationship is still effective for transient crystallization into the hexagonal phase during melt-drawing.
