

(様式第27)

04A370008

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構

平成17年度 産業技術研究助成事業

研究成果報告書

高分子材料のテーラー・メイド成形加工を
目指したシンクロトロン放射光 X線回折
及び多核磁気共鳴/イメージングによる
インプロセス計測技術の開発

平成18年6月

群馬大学工学部

上原 宏樹

(様式第28)

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
産業技術研究助成事業 研究成果報告書概要(平成16年度)

| | |
|-----------------------|---|
| 作成年月日 | 平成18年 6月30日 |
| プロジェクトID | 04A370008 |
| 助成研究者の機関名 | 群馬大学工学部 |
| 助成研究者の部署・役職 | 材料工学科・助手 |
| 助成研究者名 研究分担者名 | 助成研究者 上原 宏樹 研究者 亀田 恒徳 |
| 助成事業名 | 高分子材料のテーラー・メード成形加工を目指したシンクロトロン放射光 X 線回折及び多核磁気共鳴/イメージングによるインプロセス計測技術の開発 |
| 研究期間 | 平成16年7月16日 ~平成18年6月30日 |
| 研究の目的 | 本提案では、高分子材料の成形加工工程で起こる構造・物性発現メカニズムを、1)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・散乱測定および 2)二重磁気共鳴を利用した高分解能核磁気共鳴/イメージングによりインプロセス計測することで、従来のトライ・アンド・エラーに頼った成形条件の最適化を、「テーラー・メード」成形加工へと脱皮させる技術の開発を目指す。 |
| 成果の要旨 (平成17年度分) | 本年度は、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の溶融延伸過程におけるインプロセス計測とそれを用いた成形条件の最適化を行った。その結果、PTFE の難成形性の原因である高い溶融粘度を逆に利用することで、高性能フィルムを作製することができた。この溶融延伸の場合、非晶鎖の絡み合い解きほぐしと、それに続く非晶配向に特徴があり、この特異な構造形成機構によって透明性が高く、かつ、破断強度の高いフィルムが得られたと考えられる。 |
| 成果の要旨 (平成16~17年度分) | 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・散乱測定および二重磁気共鳴を利用した高分解能核磁気共鳴/イメージングにより超高分子量ポリエチレンおよびポリテトラフルオロエチレンの成形加工工程におけるインプロセス計測を実施した。その結果、「分子鎖絡み合い」の生成/消滅が高分子材料の高性能化に果たす役割を実証することができた。 |
| 成果発表・特許等の状況 | 学術論文投稿6報(受理済み5報、審査中1報)、国際学会発表6件、国内学会発表9件、特許出願2件、共同研究契約2件 |
| 今後の予定 | 対象とする成形加工工程を、工業的に極めて重要でありながら最適条件の決定が難しいために現状では熟練技術に頼った製品開発しか展開できていない「二軸延伸」へ拡張する。 |

(注)用紙の大きさは、日本工業規格A列4判とすること。

(様式第 2 9)

Abstract of Technical Report of Industrial Technology Research Grant Program in '04

| | |
|--|---|
| Date of Preparation | June 30, 2006 |
| Project ID Number | 04A370008 |
| Name of Organization | Faculty of Engineering, Gunma University |
| Post of the Research Coordinator | Assistant Professor |
| Name of the Research Coordinator | Hiroki UEHARA |
| Names of the Member | Tsunenori KAMEDA |
| Title of the Project | Development of In-Process Measurement Techniques Combined with Synchrotron X-ray Diffraction and Multi-Nuclear Magnetic Resonance / Imaging for Tailor-Made Processing of Polymeric Materials |
| Duration of the Project | July 16, 2004 ~ June 30, 2006 |
| Purpose of the Project | The purpose of this project is to realize "tailor-made" processing through development of in-process measurements techniques combined with synchrotron X-ray diffraction and multi-nuclear magnetic resonance / imaging techniques. |
| Summary of the Results(FY2005) | The in-process measurements and parameter optimization for melt-drawing of polytetrafluoroethylene (PTFE) were performed. The resultant high-performance was successfully achieved by novel processing using the higher melt viscosity of PTFE. The characteristics of this melt-drawing technique lie in the disentanglement and subsequent orientation of amorphous chains, giving the higher transparency and mechanical strength. |
| Summary of the Results (FY2004 - FY2005) | The in-process measurements using synchrotron X-ray diffraction and multi-nuclear magnetic resonance / imaging techniques were successfully applied for processing of high-performance ultra-high molecular weight polyethylene and polytetrafluoroethylene. The obtained results clarified the characteristic roles of the molecular entanglements on property development of polymeric materials. |
| Publication, Patents, etc. | Five papers were accepted and one is under review for the scientific journals. Also, two patents and two R&D collaboration contracts with industries were made. |
| Future Plans | The developed <i>in-situ</i> technique of optimization of processing conditions will be applied for biaxial drawing which conditions are still determined by trial-and-error methodology. |

(注) 用紙の大きさは、日本工業規格 A 列 4 判とすること。

- ・プロジェクト ID 番号 04A370008
- ・研究期間 平成16年7月16日～平成18年6月30日
- ・テーマ名 高分子材料のテラー・メード成形加工を目指したシンクロトロン放射光 X 線回折及び多核磁気共鳴/イメージングによるインプロセス計測技術の開発
- ・助成研究者名 上原 宏樹・群馬大学 (uehara@chem.gunma-u.ac.jp)
- ・助成分担者名 亀田 恒徳・農業生物資源研究所

はじめに

現在、高分子材料の溶融混練成形においては、CAE（計算機支援工学）によって金型・ランナー設計が行われ、それに合わせて射出条件（速度・温度）が決められている。この技術は、従来のトライ・アンド・エラーによる「設計 条件出し」の繰り返し作業を省き、エネルギー・コスト・設計期間の大幅な削減をもたらした。この場合、レオロジー理論の援用によって溶融樹脂の特性を「数値化」できた点がブレイク・スルーをもたらしたと言える。一方、高分子材料の固体成形加工の分野では、軽量化・薄肉化・高性能化を目指して各種「超延伸技術」が改良されてきたが、溶融混練/射出成形と異なり、配向過程で高次構造・物性が刻々と変化していくため、このような数値解析によるアプローチを単純に適用することができない。したがって、目指す物性を達成するための方策としては、実際に、パイロット・ラインを組み上げた上で、試作品を作製・物性評価してみるしかなかった。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トライ・アンド・エラー的なアプローチでは小ロット・多品種の小口生産に対して限界がある。すなわち、構造・物性が変わっていく成形加工過程であっても、これらを動的に追跡できる「インプロセス計測技術」の確立が強く望まれている。

そこで、本提案では、高分子材料の成形加工工程で起こる構造・物性発現メカニズムを、*in-situ*で解析することで、従来のトライ・アンド・エラーに頼った成形加工条件の最適化を、「テラー・メード」成形加工へと脱皮させる技術の開発を目指す。具体的には、1) 高輝度・シンクロトロン放射光源を用いた X 線回折・散乱測定および 2) 温度可変・高分解能核磁気共鳴/イメージングといった特殊計測技術を適用することによって、従来は不可能であった「短時間（高時間分解能）」計測を可能にし、実際の生産ライン・レベルの高速成形加工工程で起こっている高次構造形成のダイナミクスを「インプロセス」で評価することを目的とする。

研究開発の内容

第 1 部 異なる分子量特性を有する超高分子量ポリエチレンの溶融延伸成形におけるシンクロトロン放射光インプロセス計測

1. 序論

一般に、高密度ポリエチレン（HDPE）の延性および延伸フィルムの物性は試料の分子量特性や延伸条件によって大きく異なり、特にメタロセン系触媒で合成された HDPE はチーグラ系触媒で合成された同程度分子量の HDPE に比べてその延性は低いものの優れた機械物性を示すことが知られている。このような延伸挙動の違いは、それぞれの試料の分子量分布に起因すると解釈されている。

一方、分子量の極めて高い超高分子量（UHMW）PE は分子鎖絡み合いが多いため固体状態での延性は低いが、その高い溶融粘度を利用して溶融状態から超延伸することができる。この過程においては、六方晶への一時通過的な結晶化が進行することがすでに分かっているが、この特異な溶融延伸挙動と試料の分子量特性および延伸条件との相関は明らかではない。そこで、異なる触媒系で合成した同程度分子量を有する UHMW-PE について、様々な温度・速度で溶融延伸を行い、その過程で起こる相構造変化をシンクロトロン放射光を用いたインプロセス X 線計測によって比較検討した。

2. 実験方法

試料として、同程度の粘度平均分子量 (M_v) を有するメタロセン系 UHMW-PE ($M_v = 1.07 \times 10^7$) およびチーグラ系 UHMW-PE ($M_v = 1.00 \times 10^7$) を用いた。これを *p*-キシレン溶媒に沸点で溶かし込み、減圧乾燥後 180 で溶融プレス成形することで 2 種のフィルムを作製した。得られたフィルムを SPring-8 BL40B2 に設置した高温延伸装置にセットし、融点 (135) 以上の一定温度において異なる速度で溶融延伸した際の応力と X 線回折像をインプロセス計測した。

3. 結果と考察

チーグラ系 UHMW-PE を 24mm/min. の速度で溶融延伸したところ、メタロセン系 UHMW-PE と同様の応力平坦領域が観察された。また、その応力値も延伸温度にほとんど依存性しなかった。ただし、メタロセン系では不可能であった 160 での溶融延伸が可能であった。これは、チーグラ系の方がより高い分子量成分を含んでいるためであると考えられる。この過程の相構造変化をインプロセス計測したところ、メタロセン系 155 延伸と類似した六方晶への一時通過的な配向結晶化挙動が観察された。

一方、溶融延伸挙動と延伸速度との相関を調べるために、メタロセン系 UHMW-PE の溶融延伸を高速 (60mm/min.) で行った。この場合も、平坦応力の値は延伸速度に依存しなかったが、低速延伸では不可能であった 160 で溶融延伸可能であり、その相構造変化 (図 1) は低速 155 での溶融延伸と類似した相転移挙動を示していた。これらのことは、溶融延伸過程で起こる一時通過型結晶化においても温度 ひずみ換算則が成り立っていることを意味している。

なお、これら一連の超高分子量ポリエチレンの溶融延伸に関する研究成果は、*Macromolecular Rapid Communications* 誌 (Wiley-VHC) 2006 年・第 12 号 (2006 年 6 月 24 日発行) の表紙論文として採用されている [1] 他、*Journal of Polymer Science* 誌に掲載 [2] および *Polymer* 誌で印刷中 [3] と *Industrial & Engineering Chemistry Research* 誌 [4] に掲載予定である。

4. 参考文献

- 1) Hiroki Uehara, Masaki Kakiage, Takeshi Yamanobe, Tadashi Komoto, Syozo Murakami, "Phase Development Mechanism during Drawing from Highly Entangled Polyethylene Melts", *Macromolecular Rapid Communications*, 27, 966-970 (2006).
- 2) Masaki Kakiage, Takeshi Yamanobe, Tadashi Komoto, Syozo Murakami, Hiroki Uehara, "Effect of Molecular Characteristics and Processing Conditions on Melt-Drawing Behavior of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene", *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 44, 2455-2467 (2006).
- 3) Masaki Kakiage, Takeshi Yamanobe, Tadashi Komoto, Syozo Murakami, Hiroki Uehara, "Transient Crystallization during Drawing from Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Melts Having Different Entanglement Characteristics", *Polymer*, in press.
- 4) Hiroki Uehara, Yoshida Ryota, Masaki Kakiage, Takeshi Yamanobe, Tadashi Komoto, "Continuous Film Processing from Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Reactor Powder and Mechanical Property Development by Melt-Drawing", *Ind. Eng. Chem. Res.*, revised for acceptance.

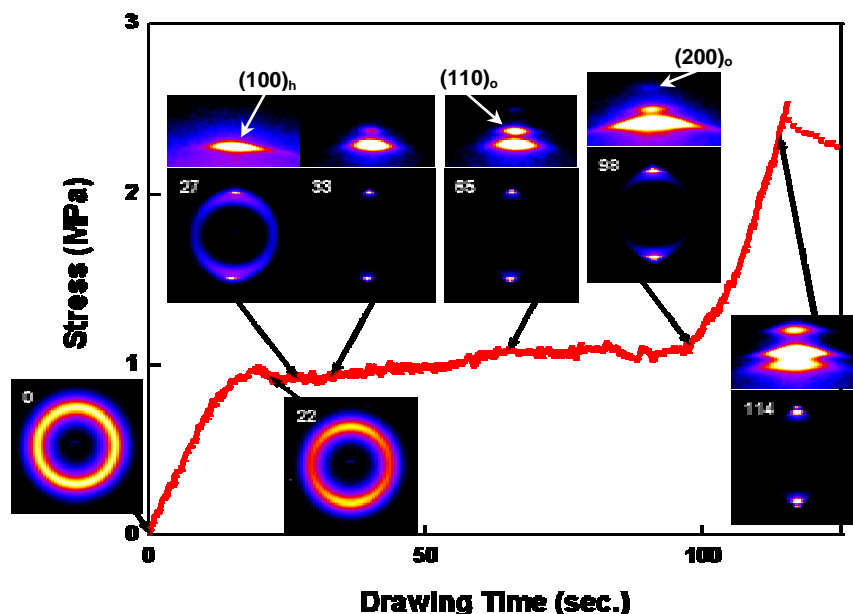


図 1. 粘度平均分子量 1.07×10^7 を有するメタロセン系 UHMW-PE を 160 で溶融延伸した際にインプロセス計測した応力/ひずみ曲線と延伸過程の各段階における X 線回折像。延伸軸は左右方向であり、延伸速度は 60mm/min. 添え字の "o" および "h" は、それぞれ、斜方晶および六方晶を意味している。結晶反射領域の拡大像も各回折像の上に示してある。回折像内の数字は延伸時間。

第 2 部 超高分子量ポリエチレンの溶融延伸加工過程におけるインプロセス高分解能固体核磁気共鳴計測

1. 序論

固体核磁気共鳴（固体 NMR）法によるポリエチレンの構造やダイナミクスに関する研究は、固体 NMR が誕生した初期の頃から行われている[1]。ところが、これまでの研究は全て、静止状態、いわゆる“dead”ポリエチレンについての固体 NMR 測定であった。つまり、ポリエチレンの構造変形過程を直接捕らえようとする試みは固体 NMR では行われてこなかった。従来のトライ・アンド・エラーに頼っていた成形条件の最適化を「テラー・メード」成形加工へ脱皮し、成形加工の条件出しに必要とされるエネルギーを最小化するためには、ポリエチレンの成形加工過程で起こる構造・物性発現メカニズムを分子レベルで詳細に解明することが必要であり、こうした分子レベルの解明に固体 NMR が果たす役割は大きい。固体 NMR を用いて、我々は種々の高分子の構造およびダイナミクスについて研究を行ってきた[2-5]。以上のような背景をもとに、本研究では、インプロセス計測が可能な二重核磁気共鳴固体 NMR プローブ装置を開発し、超高分子量ポリエチレンの溶融延伸加工過程におけるインプロセス高分解能 NMR 計測を可能にすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料

粘度平均分子量 8×10^6 を有するチーグラ系超高分子量ポリエチレンから焼結ブロックを作製し、これから直径 6mm の円柱状試料を切り出した。

2.2 固体 NMR 測定

2.2.1 サドル型固体 NMR プローブの作製

サドル型コイルを備えた通常の溶液用 NMR プローブをベースとして、1つのコイル上で ^1H と ^{13}C の 2 つの核が同時に共鳴できるシングルコイル・ダブルチューニングシステムを達成した。これによって、 ^1H 核磁化を交差分極 (CP) で ^{13}C 核に移すことが可能となり、感度を大幅の上昇することができた。測定に必要なラジオ波パルスパワーと感度を計算し、さらに操作性を考慮して、コイル径は 8mm ϕ コイル長は 20mm とした。さらに、ヒータで加熱した空気をプローブ内に送り込むガラス二重管を組み込み、試料室を 150 まで昇温できるようにした。

2.2.2 インプロセス固体 NMR 測定用試料管の作製

上記のサドル型固体 NMR プローブにて固体 NMR 測定を行いながら、試料を一軸方向に延伸することを可能にする試料管の作製を行った。具体的には、試料を入れる部分として、内径 6mm ϕ 長さ 100mm のセラミック製の筒状管を用意し、プローブのコイル部に沿って縦に位置するように設置した。この筒状管の下端には試料を固定するポリイミド製のチャックを付け、また上端には非磁性ステンレス製のパイプを固定し、NMR 磁石外部から試料を引張るためのワイヤーを通した。このような仕組みにより、ワイヤーを引張ることで、固体 NMR 測定中の試料を任意の力で引張ることが可能となった。

2.2.3 測定条件

^{13}C CP 測定は、 ^1H 90° パルス幅 = $11\mu\text{s}$ 、データ取り込み間隔 = $2.0\mu\text{s}$ (スペクトル幅 500kHz) デッドタイム = $4\mu\text{s}$ 、繰り返し時間 = 3.0s、コンタクトタイム = 0.8ms、交差分極 = 22kHz、デカップリングパワー = 26kHz、データ取り込み時間 = 2ms で行った。

また、 ^{13}C シングルパルス (SP) 測定は、 ^1H 90° パルス幅 = $11\mu\text{s}$ 、データ取り込み間隔 = $2.0\mu\text{s}$ (スペクトル幅 500kHz) デッドタイム = $4\mu\text{s}$ 、繰り返し時間 = 3.0s、デカップリングパワー = 26kHz、データ取り込み時間 = 20ms で行った。

なお、これらの NMR 計測実験は、農業生物資源研究所(つくば市大わし)所属の Chemagnetics CMX-300・NMR 装置を用い、ポリエチレン溶融延伸過程におけるインプロセス計測を行った。

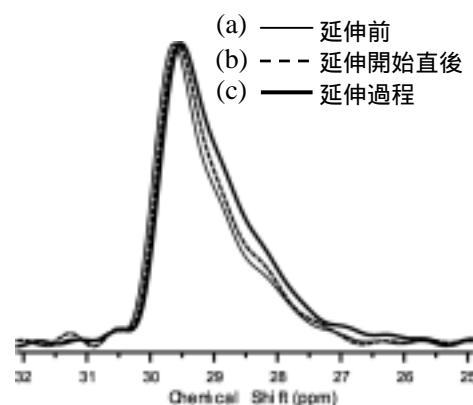


図 2. 超高分子量ポリエチレンの溶融延伸過程 (150) における ^{13}C SP スペクトル。

3. 結果と考察

固体試料の NMR ピークは、化学シフト異方性により非対称なブロードピークになる。通常の固体 NMR 測定では、試料を 54.7° に傾けて高速回転することによって、このような異方性効果を消去してピークの先鋭化を行う。しかし、今回の測定では試料の回転は行わず、異方性効果をあらわな形で観測することによって、分子鎖の配向性を評価した[5]。ポリエチレンの場合、化学シフト異方性によりピークは約 10~50ppm の範囲に広がる。すでに、化学シフトテンソルの主軸方向と分子鎖軸との関係については既知であり、10~20ppm の範囲に化学シフトを有する σ_{33} 成分が分子鎖軸方向を向いている[6]。よって、分子鎖が磁場と平行になったとき、10~20ppm の範囲にピークを与えることになる。実際、延伸した超高分子量ポリエチレンの配向軸を磁場に平行にして測定したところ、14ppm にピークを与えた。一方、非晶部は、無配向でかつ運動性が高いことから化学シフト異方性は小さく、27~30ppm に比較的シャープなピークを与える[6]。

図 2(a)には、サドル型固体 NMR プローブで測定した融点以上 (150)における超高分子量ポリエチレンの ^{13}C SP スペクトルを示す。ピークトップの化学シフトは 28ppm であることから、非晶部由来のピークであることがわかる。この状態で、試料が透明になり、熔融していることを目視で確認した。ピークが非対称で高磁場側に広がっているのは、化学シフト異方性が幾分残っているからであると思われる。このことは、超高分子量ポリエチレンの場合には、融解状態においても分子鎖の絡み合いが多く、運動性の束縛が大きいために、化学シフト異方性の完全な平均化が達成されないことを示唆している。この融解状態から超高分子量ポリエチレンの延伸を行い、その過程を 1 分間隔で測定した結果を図 2(b) および(c)に示した。延伸に伴い、高磁場側にピークがシフトし、高磁場側の裾も強度を増していることがわかる。高磁場側成分は σ_{33} に相当することから、延伸過程で非晶鎖の延伸軸方向への一時的な配向が起こっていることが示唆された。

延伸過程で配向する非晶成分は、張力による運動性の束縛が起こると予想されることから、CP モードで測定することにより、その存在を明瞭に観測できると考え、同様の条件で CP 測定を試みた (図 3)。その結果、延伸に伴って非晶ピークが高磁場側へブロードニングしており、このことも先の SP スペクトルの結果同様、延伸過程における非晶鎖の配向を示唆している。

4. 結論

得られた結果をまとめると、以下ようになる。まず、試料を一軸熔融延伸しながら固体 NMR 測定を可能にする二重共鳴プローブの作製に成功した。この装置を用いて熔融状態の超高分子量ポリエチレンを一軸延伸しながら ^{13}C シングルパルスおよび CP 測定を行ったところ、非晶鎖の配向を示唆するスペクトルパターンの変化が観測された。今後は、試料固定部分の改良とプローブの高感度化に力を注ぎ、さらに精度の高いスペクトルが得られるように改良を続ける予定である。

5. 参考文献

- 1) A. Peterlin and E. Pirkmajer, *J. Polym. Sci.*, **46**, 185 (1960).
- 2) T. Kameda, M. Miyazawa, H. Ono and M. Yoshida, *Macromolecular Bioscience*, **5**, 103 (2005).
- 3) T. Kameda, M. Miyazawa, S. Murase, *Magnetic Resonance in Chemistry*, **43**, 21 (2005).
- 4) T. Kameda and T. Asakura, *Polymer*, **44**, 7539 (2003).
- 5) T. Kameda, M. Kobayashi, J. Yao and T. Asakura, *Polymer*, **43**, 1447 (2002).
- 6) K. Kuwabara and F. Horii, *Macromolecules*, **32**, 5600 (1999).

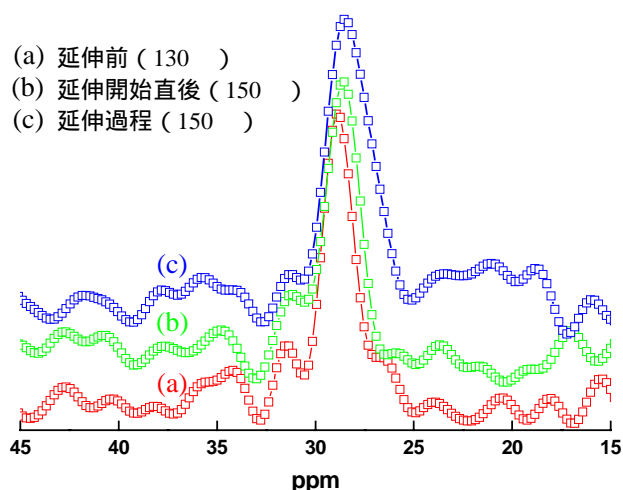


図 3 超高分子量ポリエチレン試料を 130 に昇温した際および 150 での延伸過程における ^{13}C CP スペクトル。

第3部 ポリテトラフルオロエチレン溶融延伸条件のインプロセス最適化

1. 序論

ポリテトラフルオロエチレン (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、溶融状態からでも延伸可能であることを意味していると考えられることができる。事実、PTFE 同様に溶融粘度が高い超高分子量ポリエチレンでは、溶融状態からの超延伸によって、始めにあった分子鎖絡み合いの解きほぐしと配向結晶化が進行し、結果として高性能フィルムが得られることが知られている。

そこで、本研究では特に溶融粘度が高いと予想される超高分子量の 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。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。なお、この際、当初 SPring-8 ビームラインに敷設していた自作延伸装置を 400 程度での「高温延伸」が可能となるように改良して、超延伸を行った。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。

2. 実験方法

試料として用いた超高分子量 PTFE は、旭硝子株式会社より提供された数平均分子量 (M_n) 1.0×10^7 を有する重合パウダーである。これを、融点以上である 370 で 5 分間保持した後、30MPa の圧力で 5 分間プレス成形し、室温まで徐冷してフィルムを作製した。このフィルムからダンベル型試験片を切り出し、延伸用試料フィルムとした。これを、SPring-8 BL40B2 に設置した高温延伸装置にセットし、常温以下の 15 から PTFE が完全溶融状態となる 370 の様々な温度において、延伸速度 24mm/min. で引張り延伸した。この際の応力/ひずみ曲線延伸応力と広角 X 線回折 (WAXD) 像をインプロセス計測して、固相延伸挙動および溶融延伸過程挙動を比較した。また、得られた延伸フィルムの力学物性測定を室温で行った。

3. 結果と考察

図 4 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きているが、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していることがわかった。

そこで、応力/ひずみ挙動に顕著な違いが観察された溶融延伸と固相延伸における相構造変化を追跡するために、シンクロトロン放射光源を用いて延伸過程における WAXD 像をインプロセス計測した。図 5 および図 6 は、それぞれ、固相状態である 300 と溶融状態である 370 において延伸した際の応力/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 での延伸では、延伸前に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赤道線上 (図では上下方向) に集中していつている様子が見られる。また、降伏点を過ぎるあたりから、(107)反射および(108)反射が子午線上に (左右方向) に観察されている。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 での延伸においては、延伸開始前に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、降伏点を過ぎても依然として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

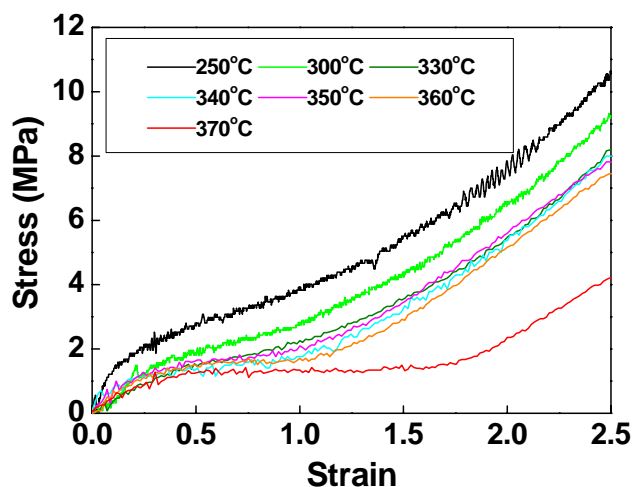


図 4 PTFE フィルムを 250 ~ 370 で延伸した際の応力 / ひずみ曲線 .

(100)反射が出現している。これらのことから、熔融延伸過程においては非晶鎖の配向結晶化が進行することがわかる。しかしながら、応力平坦領域を過ぎて延伸応力が立ち上がっても、固相延伸において認められた一層線反射が観察されない。このことは、熔融延伸の場合、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。

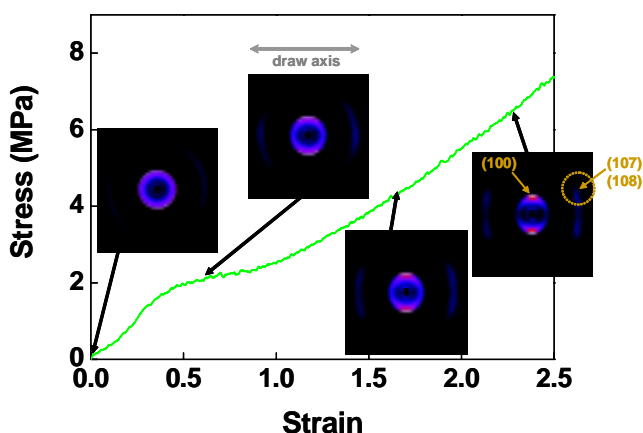


図5 PTFEフィルムを300 で延伸した際のインプロセス X 線回折と応力/ひずみ曲線の比較 .

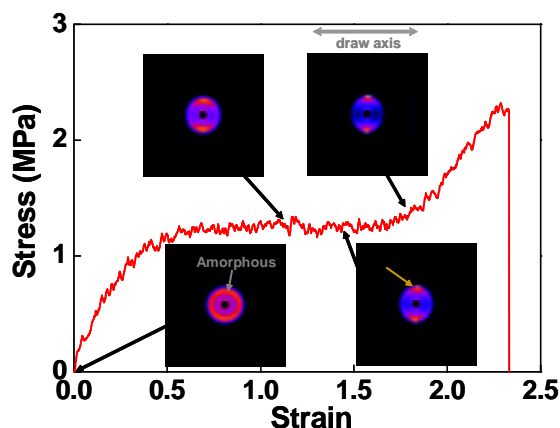


図6 PTFEフィルムを370 で延伸した際のインプロセス X 線回折と応力/ひずみ曲線の比較 .

このように、熔融延伸と固相延伸では、相構造の形成機構が異なることから、延伸フィルムの力学物性にも違いがあると予想される。そこで、固相状態である 25、50、300 および熔融状態である 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、延伸過程における応力値 (ひずみ:1.5) も載せてある。これを見ると、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強度は逆に大きくなっていることがわかる。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、熔融延伸によっ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 . ひずみ 1.5 における延伸応力と 3.5 倍延伸フィルムの破断強度の比較 .

| Drawing temperature () | 25 | 50 | 300 | 370 |
|--------------------------------------|------|------|-----|-----|
| Draw stress at a strain of 1.5 (MPa) | 17.9 | 15.3 | 4.4 | 1.3 |
| Tensile strength (MPa) | 55 | 60 | 80 | 145 |

これらの物性値に関しては、超延伸条件の最適化によってさらに高い値が得られると期待される。実際に、延伸温度を 380 あるいは 390 に上げることによって、分子量 100 万試料についても、分子鎖絡み合いの解きほぐしが進行する「応力平坦領域」を長くすることができることがわかっている。したがって、フッ素系高分子材料についても、超延伸条件のインプロセス最適化ができたと言える。今後は、これら超延伸条件と物性値 (破断強度など) との関連についても明らかにしていきたい。

同様の超延伸過程におけるインプロセス計測を分子量 200 万および 400 万を有する PTFE 試料についても行った結果、分子量の低下に伴って結晶化開始点が高ひずみ (長時間) 側にずれるとともに、結晶化速度は速くなることが確認できた。このような挙動は、試料の分子鎖「絡み合い特性」に起因しており、ポリエチレン試料同様にその定量的評価が可能になったと言える。

なお、これらの成果は平成 18 年 9 月開催の第 232 回アメリカ化学会秋季大会 (サンフランシスコ) で発表予定である。

まとめ

本提案では、高分子材料の成形加工工程で起こる構造・物性発現メカニズムを、1) 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・散乱測定および 2) 温度可変機構を備えた高分解能核磁気共鳴測定によりインプロセス計測することで、従来のトライ・アンド・エラーに頼った成形条件の最適化を、「テラー・メード」成形加工へと脱皮させる技術の開発を目指した。この計測技術によって、成形加工の条件出しに必要なエネルギーを最小化できると期待される。

これらの成果の一部は学術論文としても高く評価され、*Macromolecular Rapid Communications* 誌 (Wiley-VHC) 2006 年・第 12 号 (2006 年 6 月 24 日発行) の表紙論文として採用されている。

今後の展望

今年度の研究で得た知見を成形加工条件の決定にフィード・バックすることにより、産業レベルで「テラー・メード」成形が可能であることを、実生産製品の試作によって実証したいと考えている。また、「分子鎖絡み合い」の生成/消滅が高分子材料の高性能化に果たす役割を数値化して、CAE 技術に代わる新しい成形加工アプローチを構築する。さらに、対象とする成形加工工程を、工業的に極めて重要でありながら最適条件の決定が難しいために現状では熟練技術に頼った製品開発しか展開できていない「二軸延伸」へ拡張する。また、今年度の研究で培った技術・知識を、すべての高分子フィルム・シートの成形加工工程を「テラー・メード」化することを目指す。これらの技術によって、高分子材料のフィルム・シートの成形加工 (軽量化・薄肉化・高性能化) の条件出しに必要なエネルギーを最小化できると期待される。

これらの生産ラインの高度化に向けた研究開発は、連携企業との緊密な協力関係の下で進めていく予定であり、共同研究契約 2 件を締結済みである。

キーワード

高分子、成形、シンクロトロン、X 線回折、核磁気共鳴、インプロセス測定

研究成果外部発表

1. 学術雑誌表紙

- 1) Hiroki Uehara*, Masaki Kakiage, Takeshi Yamanobe, Tadashi Komoto, Syozo Murakami, Front cover, *Macromolecular Rapid Communications*, 27, Issue 12 (2006).

2. 原著論文

- 1) Hiroki Uehara*, Masaki Kakiage, Takeshi Yamanobe, Tadashi Komoto, Syozo Murakami, “Phase Development Mechanism during Drawing from Highly Entangled Polyethylene Melts”, *Macromolecular Rapid Communications*, 27, 966-970 (2006).
- 2) Masaki Kakiage, Takeshi Yamanobe, Tadashi Komoto, Syozo Murakami, Hiroki Uehara*, “Effect of Molecular Characteristics and Processing Conditions on Melt-Drawing Behavior of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene”, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 44, 2455-2467 (2006).
- 3) Hiroki Uehara*, Tomomi Hirao, Takeshi Yamanobe, Tadashi Komoto, Yuzo Yamamoto, “High-performance polypropylene film prepared from reactor powders having different characteristics”, *Polymer*, in press (2006).
- 4) Masaki Kakiage, Takeshi Yamanobe, Tadashi Komoto, Syozo Murakami, Hiroki Uehara*, “Transient Crystallization during Drawing from Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Melts Having Different Entanglement Characteristics”, *Polymer*, in press (2006).
- 5) Taku Aoike, Daisuke Yokoyama, Hiroki Uehara*, Takeshi Yamanobe, Tadashi Komoto, “Tribology of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene”, *Wear*, in press (2006).
- 6) Hiroki Uehara*, Yoshida Ryota, Masaki Kakiage, Takeshi Yamanobe, Tadashi Komoto, “Continuous Film Processing from Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Reactor Powder and Mechanical Property Development by Melt-Drawing”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, revised for acceptance.

3. 国際学会発表

- 1) Masaki Kakiage, Hiroki Uehara*, Takeshi Yamanobe, Tadashi Komoto, Syozo Murakami,

- “Transient Crystallization during Drawing from Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Melts Having Different Entanglement Characteristics”, 40th IUPAC International Symposium on Macromolecules (IUPAC MACRO 2004), Paris, France, July 4-9 (2004), P6.1-24.
- 2) Masaki Kakiage, Hiroki Uehara*, Takeshi Yamanobe, Tadashi Komoto, Syozo Murakami, “In-situ SAXS Analysis of Extended Crystallization during Melt-Drawing of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene”, XIII International Conference on Small-angle Scattering (SAS 2006), Kyoto International Conference Hall, July 9-13 (2006).
 - 3) Teruaki Onai, Chikashi Doshu, Hiroki Uehara*, Hiroshi Takahashi, Yuzo Yamamoto, “Simultaneous SAXS/WAXD/DSC Study of Phase Behavior of β -Nucleated and β -Transcrystallized Polypropylene Films During Heating Process”, XIII International Conference on Small-angle Scattering (SAS 2006), Kyoto International Conference Hall, July 9-13 (2006).
 - 4) Hiroyuki Takeno*, Hiroki Uehara, Syozo Murakami, Naotane Nagasawa, Sono Sasaki, “Structural Development of Dynamically Asymmetric Polymer Blends under Uniaxial Elongation”, XIII International Conference on Small-angle Scattering (SAS 2006), Kyoto International Conference Hall, July 9-13 (2006).
 - 5) Masaki Kakiage, Takeshi Yamanobe, Tadashi Komoto, Syozo Murakami, Hiroki Uehara*, “In-situ SAXS Analysis of Extended Crystallization during Melt-Drawing of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene”, 232nd national meetings & expositions of the American Chemical Society, San Francisco, USA, September 10-14 (2006).
 - 6) Takashi Morioka, Masaki Kakiage, Takeshi Yamanobe, Tadashi Komoto, Syozo Murakami, Hiroki Uehara*, “In-Process Analysis for Melt-Drawing Behavior of Polytetrafluoroethylene Using Synchrotron X-Ray Measurements and Resultant Property Development” (Poster), 232nd national meetings & expositions of the American Chemical Society, San Francisco, USA, September 10-14 (2006).
4. 国内学会発表
- 1) 攪上将規、上原宏樹、山延健、甲本忠史、村上昌三、「異なる分子量特性を有する超高分子量ポリエチレンの溶融延伸成形におけるインプロセス計測」、第 18 回放射光学会年会・合同シンポジウム、サンメッセ鳥栖（佐賀県鳥栖市）、2005 年 1 月 7-9 日。
 - 2) 攪上将規、上原宏樹、山延健、甲本忠史、村上昌三、「分子量特性及び延伸条件が超高分子量ポリエチレンの溶融延伸挙動に及ぼす効果」、第 54 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜（横浜）、2005 年 5 月 25-27 日。
 - 3) 武野宏之、小野晋平、井口由香、直木基祐、上原宏樹、村上昌三、高橋浩、「非相溶高分子ブレンドの高圧混合化」、第 54 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜（横浜）、2005 年 5 月 25-27 日。
 - 4) 小内輝明、山田邦由、上原宏樹、高橋浩、山本雄三、「異なる条件で作製したポリプロピレン β 晶フィルムの昇温過程における相構造変化」、平成 17 年度繊維学会年次大会、長良川国際会議場（岐阜市）、2005 年 6 月 8-10 日。
 - 5) 森岡孝至、攪上将規、上原宏樹、山延健、甲本忠史、村上昌三、「ポリテトラフルオロエチレン・フィルムの溶融延伸挙動の *in-situ* 解析」、第 54 回高分子学会討論会、山形大学（山形）、2005 年 9 月 20-22 日。
 - 6) 上原宏樹、平尾朋三、山延健、甲本忠史、山本雄三、「ポリプロピレン重合パウダーの性状と直接成形/延伸フィルムの構造及び物性」、第 17 回高分子加工技術討論会（日本レオロジー学会）、名古屋工業試験場（名古屋）、2005 年 10 月 24-25 日。
 - 7) 武野宏之、上原宏樹、村上昌三、長澤尚胤、佐々木園、「伸張下における動的非対称性高分子ブレンドの構造」、第 16 回日本 MRS 学術シンポジウム、日本大学（駿河台校舎）、2005 年 12 月 9-11 日。
 - 8) 攪上将規、上原宏樹、山延健、甲本忠史、村上昌三、佐々木園、「異なる条件で作製した超高分子量ポリエチレン溶融延伸試料の昇温過程における相転移挙動」、第 55 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場、2006 年 5 月 24-26 日。
 - 9) 小野靖方、森岡孝至、攪上将規、上原宏樹、山延健、甲本忠史、村上昌三、「インプロセス X 線計測から評価したエチレン/テトラフルオロエチレン交互共重合体の延伸/熱処理過程における構造変化」、第 55 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場、2006 年 5 月 24-26 日。