

「周期的変形印加による熔融ポリエチレン分子鎖の絡み合い分布制御と それを用いたナノ規則配列構造の創製」

1. 研究の背景

ポリオレフィンに代表される結晶性高分子材料は、結晶相と非晶相がナノメートルオーダーで互いに組み合わさった相構造を形成している。我々は、この自己秩序化能力を利用してナノ規則材料を創製できないかと考えた。これまでの研究から、超高分子量ポリエチレン (UHMW-PE) を特定の条件で延伸することによって、図 1 に示したように通常のラメラ構造とは異なる一辺約 20nm の「菱形」状結晶が幅約 5nm 程度の非晶領域で隔てられた「ナノ規則構造」が試料一面に均一に発現することを明らかにしている[1]。一方、通常分子量 PE では、同様の延伸処理を行ってもこのような規則構造は発現しない。このことは、「分子鎖絡み合い」がこの特異な規則構造発現に大きく寄与していることを示している。

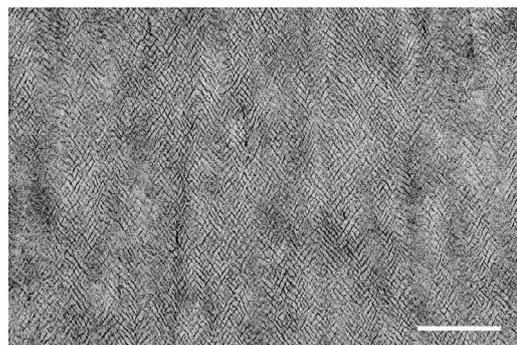


Figure 1. Transmission electron microscopy image of nanoperiodic crystal/amorphous phase arrangement for drawn UHMW-PE film. The draw direction is vertical. Scale bar is 500 nm.

ここで、申請者らは 2003B 期及び 2005A 期の *in-situ* (その場) 広角 X 線回折測定 (2003B0303-NL2b-np 及び 2005A0700-NI-np) の結果から、UHMW-PE の熔融延伸過程においては分子鎖絡み合い特性の異なる成分の相分離が進行することを明らかにしている[2,3]。また、この分子鎖絡み合いの相分離と伸び切り鎖結晶への相構造発展が密接に相関していることも、2003B 期の *in-situ* 小角 X 線散乱 (SAXS) 測定 (2003B0418-NL2b-np) から見出している [4]。これらの SPring-8 測定結果は、熔融状態で変形を付加することによって分子鎖絡み合いの位置分布を変えられることを示唆している。

この分子鎖絡み合いの存在するセグメントは非晶相に含まれることを考慮すると、分子鎖中に分岐を持つことによって非晶相が形成される直鎖状低密度 PE (LLDPE) では、この分岐点に絡み合いが存在すると考えられる。このうち、メタロセン系触媒で重合された LLDPE では、この分岐が分子鎖中に均一に存在しているので、熔融状態で周期的な変形を印加することにより「分子鎖絡み合いの均一分布化」が図れると予想される。このようにして分子鎖絡み合いの制御を行うことができれば、これを利用して図 1 に示した「ナノ規則構造」をさらに高秩序化することが可能になると期待される。

2. 目的

そこで本研究では、メタロセン系超高分子量直鎖状低密度ポリエチレン (UHMW-LLDPE) を試料として、熔融状態で周期的な変形を印加した際の相構造変化をシンクロトロン放射光を用いた SAXS 測定によって *in-situ* で測定した。

3. 実験

分子鎖絡み合いは非晶相に存在することを考慮すると、分子鎖中に分岐を持つことによって非晶相が形成される LLDPE では、この分岐点に絡み合いが存在すると考えられる。そこで、分岐が分子鎖中に均一に存在するメタロセン系触媒で重合された UHMW-LLDPE パウダーを試料として用いた。まず、*p*-キシレンにパウダーを溶解し、アセトン中に浸漬して溶媒置換を行った。これを減圧乾燥した後、180°Cにて熔融プレス成形を行った。

このようにして作製したフィルムに、熔融状態（150°C）にて周期的な変形印加を行った。このとき、自作の高温延伸装置を SPring-8・BL40B2 に敷設し、シンクロトロン光源を用いた SAXS 測定によって周期的変形印加に伴う構造変化を *in-situ* で計測した。また、このときの変形応力についても、高温延伸装置に取り付けたロードセルによって同時測定した。

4. 結果と考察

試料フィルムに対して熔融状態にて周期的な変形を印加した際に記録した応力プロファイルを図 2 に示す。これを見ると、周期的変形印加過程の途中までは応力の減少が見られ、その後一定の値で推移していることがわかる。このことから、この応力が減少している領域で分子鎖絡み合いの均一分布化が起り、その後、定常状態に至っていることが示唆される。また、変形終了時のひずみは 0.55 であり、周期的変形を印加したこのひずみ領域は、UHMW-PE の高い熔融粘度を利用した弾性変形領域であったと言える。

このような周期的変形印加過程における相構造変化を検討するため、*in-situ* SAXS 解析を行った。まず変形過程で記録した SAXS 像を応力プロファイルと対比させ、それらのうち周期的変形印加における延伸開始時に対応する像を“upon stress”、収縮開始時に対応する像を“upon release”として選択した。これらの SAXS 像について、赤道線（変形方向に対して垂直方向）に沿ったプロファイルを切り出し、散乱ベクトル q ($= (4\pi\sin\theta)/\lambda$) に対してプロットした。なお、本解析に用いたすべてのプロファイル強度は Lorentz 補正 ($= Iq^2$) をしたものである。図 3 に周期的変形印加過程における各変形状態での赤道線プロファイル変化を示す。これを見ると、“upon stress” (a)、“upon release” (b) ともに周期的変形印加過程における長周期の変化は見られなかった。また、同様にして子午線（変形方向に対して平行方向）に沿ったプロファイルも切り出したが、赤道線プロファイルと同じくどちらの変形状態においても長周期の変化は見られなかった。このことは、周期的変形印加過程ではドメインサイズが大きく異なる結晶化等の構造変化ではなく、分子鎖レベルでの位置分布の変化が進行していることを示している。

そこで、この周期的変形印加が分子鎖配向に及ぼす効果を検討するため、赤道線及び子午線プロファイルから $q = 0.004\text{\AA}^{-1}$ 付近の散乱強度を抜き出し、変形時間に対してプロットした。ここで、赤道線方向の散乱は変形方向への分子鎖配列を、子午線方向の散乱は変形方向と垂直方向への分子鎖配列を反映している。図 4 に周期的変形印加過程における赤道線及び子午線方向の散乱強度変化を示す。まず赤道線方向の散乱強度変化を見ると、異なる変形状態、“upon stress”と“upon

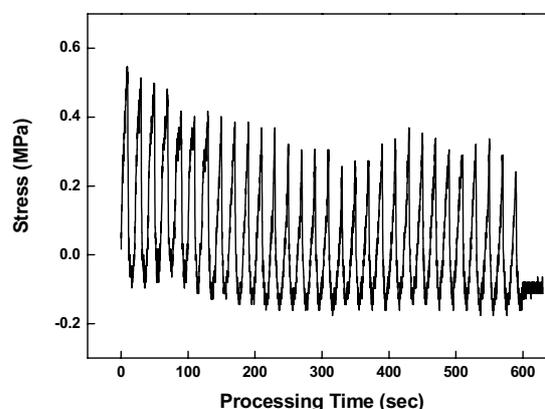


Figure 2. Stress profile recorded during cyclic deformation at 150 °C.

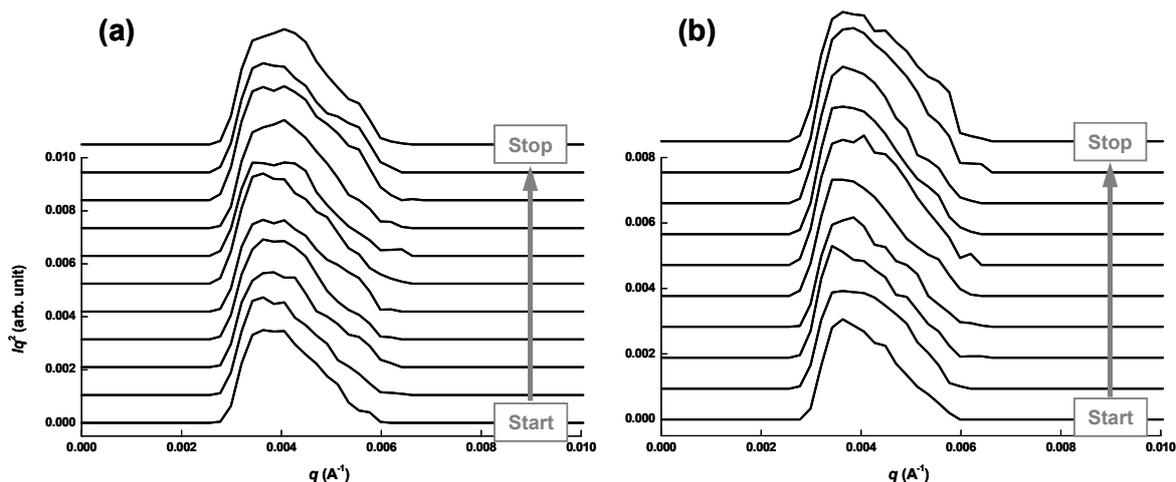


Figure 3. Lorentz-corrected line profiles extracted along the equators of the series of *in-situ* SAXS patterns recorded during cyclic deformation at 150 °C: (a) upon stress and (b) upon release.

release”でその散乱強度に違いが認められる。すなわち、変形初期では各状態の散乱強度に大きな差が見られる。しかし、周期的変形が進行するにつれてその差が次第に減少し、最終的には収束していた。ここで、この変形状態の違いは試料に印加されている応力状態の違いに対応している。よって、赤道線方向の散乱強度は試料に印加された変形応力に依存していると言える。一方、子午線方向の散乱強度変化では、変形状態による強度の違いは周期的変形印加過程を通じて認められず、その散乱強度は変形応力に依存していなかった。従って、周期的変形印加過程における分子鎖密度の均一分布化は、変形方向で完了していると言える。また、赤道線方向の散乱強度変化で見られた挙動は、応力プロファイルで見られた挙動と対応していた。すなわち、どちらも周期的変形印加過程の中間点付近で定常状態に至っていた。このことから、応力変化は均一分布化の程度を反映していることがわかった。

このような周期的変形印加が実際のラメラ配列構造に及ぼす効果を検討するため、周期的変形印加前と後の SAXS 像を比較した。図 5 に周期的変形印加前(a)及び変形印加後、室温まで徐冷した試料(b)の SAXS 像を示す。また、各 SAXS 像の右側には、観察された SAXS 像から予想されるラメラ構造のモデルを示した。どちらも変形方向は水平方向である。まず変形印加前の像(a)を見ると、ラメラ結晶に由来する散漫な散乱が等方的に広がっていることから、モデルで示したよう

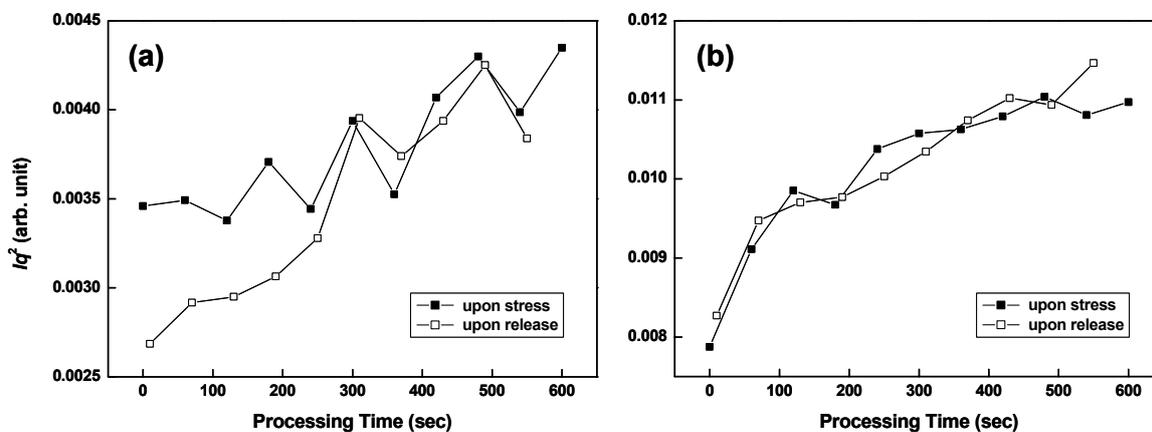


Figure 4. Changes in Lorentz-corrected intensities at q of $\sim 0.004 \text{ \AA}^{-1}$ estimated from the equatorial (a) and meridional (b) line profiles.

にラメラ結晶がランダムに配列した構造であることがわかる。一方、変形印加後の像(b)を見ると、この散乱が子午線方向に集中して出現していた。このことから、周期的変形を印加した試料ではモデルで示したように変形方向に対してラメラ結晶の法線が平行に配列した構造を有することがわかる。ここで、この周期的変形印加と同程度のひずみまで単純延伸を行った試料では、ラメラ結晶はランダム配列のままであった。従って、この周期的変形印加によって規則的なラメラ配列構造を形成することができたと言える。また、シシ結晶に由来する赤道線方向へのストリークはほとんど観察されなかった。これは、この周期的な変形印加によるエネルギーが分子鎖絡み合いの均一化に利用されたことを意味している。

このような配列ラメラ構造を詳しく検討するため、図5に示した SAXS 像から赤道線及び子午線方向に

沿ったプロファイルを切り出した。図6に周期的変形印加前後の SAXS 像から切り出した赤道線及び子午線プロファイルを示す。ここで、この SAXS 解析においては、先ほどの *in-situ* SAXS 解析とは散乱強度の解釈が異なり、赤道線方向の散乱は変形方向と垂直方向へのラメラ配列を、子午線方向の散乱は変形方向へのラメラ配列(図5(b)のモデル)を反映している。まず赤道線プロファイルを見ると、どちらもラメラ厚約30nmに相当する $q = 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にピークが観察されるが、変形印加後ではその強度が大きく減少している。これは、この方向への配列ラメラの減少を意味している。また、そのピーク幅が狭くなっていることから、構造が均一分布化されていることがわかる。一方、子午線プロファイルを見ると、変形印加後ではピーク強度が大きく増加し、また高 q 領域にシフトしている。これは、周期的変形印加によって分子鎖が均一分布化することでこの方向、すなわち変形方向へ配列したラメラ結晶が増加し、さらに配列ラメラの微細構造化が起こったためであると考えられる。以上の結果から、この周期的変形印加によって変形方向、すなわち変形応力に対応して規則的なラメラ配列構造を形成することができたと言える。

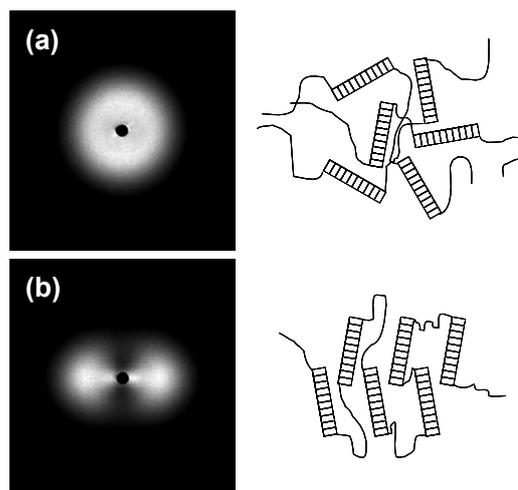


Figure 5. (left) SAXS images for the samples (a) before and (b) after cyclic deformation; (right) models of expected lamellar structures estimated from each SAXS image. The deformation direction is horizontal.

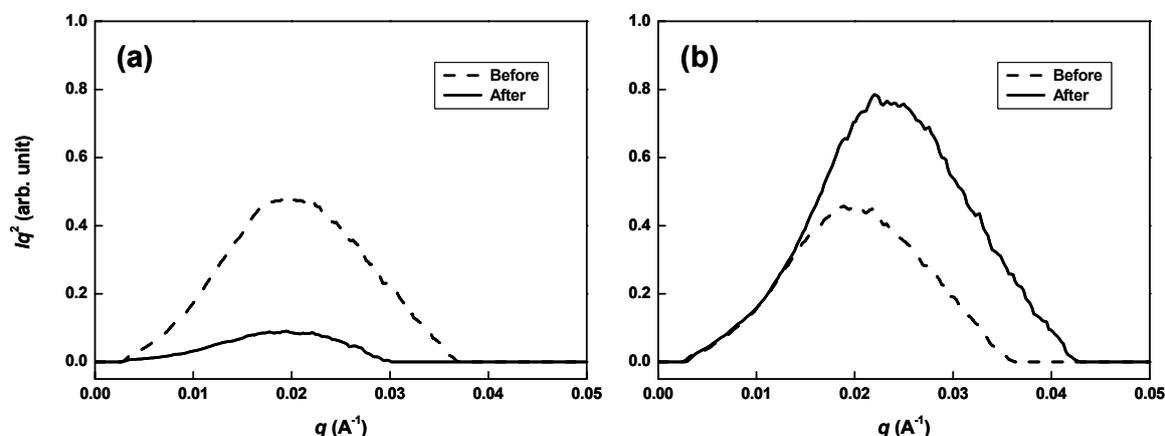


Figure 6. Lorentz-corrected line profiles extracted along the equators (a) and meridians (b) of the SAXS patterns in Figure 5.

5. 結論

シンクロトロン放射光を用いた *in-situ* SAXS 測定によって、UHMW-LLDPE に熔融状態で周期的な変形を印加した際の相構造変化を検討した。応力プロファイルは周期的変形印加過程の途中までは減少し、その後は一定の値を示した。この周期的変形印加過程において *in-situ* SAXS 解析を行ったところ、長周期の変化は見られなかった。しかし、その散乱強度は変形方向への分子鎖配列を反映した赤道線方向でのみ変形応力に依存して変化しており、この挙動は応力プロファイルとも対応していた。このことは、周期的変形印加過程における分子鎖密度の均一分布化は変形方向で進行することを意味している。また、周期的変形印加後の試料では、変形方向に対してラメラ結晶が配列した構造が確認され、さらにその構造は分子鎖絡み合いの均一分布化を反映して微細化が起こっていた。以上のことから、熔融状態で周期的な変形を印加することによって分子鎖絡み合い状態を変化させることが可能であり、それを反映したラメラ配列構造が形成されることが確認できた。今後は、このようにして作製した分子鎖絡み合いの均一分布化された試料を様々な条件下で拡張延伸し、等方的に結晶相／非晶相の規則構造が配列した膜材料の作製を目指す。

6. 研究成果発表

本課題の成果を用いて、企業との共同研究や事業化を目指した取り組みである愛知県若手研究者奨励事業第1回「わかしゃち奨励賞」に応募し、最優秀賞を受賞した（平成19年2月）。これによって本研究の意義が広く認知され、産業的な応用技術へと繋がる事が期待される。

なお、これらの研究成果については、学会発表及び論文投稿を検討している。

[謝辞]

本研究を行うにあたり、群馬大学・上原宏樹先生、平安女学院大学・村上昌三先生、東京理科大学・澤井大輔先生にご指導、ご協力いただきました。また、本萌芽的研究支援対象課題を行うにあたり、JASRI/SPring-8・BL40B2 担当の井上勝晶博士、佐々木園博士、増永啓康博士には、受け入れ手続き及び測定準備においてご尽力いただきました。厚くお礼申し上げます。

[参考文献]

1. Hiroki Uehara, Kei-ichi Takeuchi, Masaki Kakiage, Takeshi Yamanobe and Tadashi Komoto, “Nanoperiodic Arrangement of Crystal/Amorphous Phases Induced by Tensile Drawing of Highly Entangled Polyethylene”, *Macromolecules*, submitted.
2. Masaki Kakiage, Takeshi Yamanobe, Tadashi Komoto, Syozo Murakami and Hiroki Uehara, “Effects of Molecular Characteristics and Processing Conditions on Melt-Drawing Behavior of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2006**, 44(17), 2455–2467.
3. Masaki Kakiage, Takeshi Yamanobe, Tadashi Komoto, Syozo Murakami and Hiroki Uehara, “Transient Crystallization during Drawing from Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Melts Having Different Entanglement Characteristics”, *Polymer* **2006**, 47(23), 8053–8060.
4. Masaki Kakiage, Miho Sekiya, Takeshi Yamanobe, Tadashi Komoto, Sono Sasaki, Syozo Murakami and Hiroki Uehara, “*In-Situ* SAXS Analysis of Extended-Chain Crystallization during Melt-Drawing of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene”, *Polymer*, submitted.