

ポリエチレンの変形によって誘起される
菱形状「ナノ規則構造」の発現メカニズムの解明
Phase Development Mechanism of Nano-Periodic Structure Having Lozenge
Shape Induced by Deformation of Polyethylene

上原 宏樹^a, 攪上 将規^{a,b}, 山延 健^a
Hiroki Uehara^a, Masaki Kakiage^{a,b}, Takeshi Yamanobe^a

^a群馬大学大学院工学研究科, ^b日本学術振興会 特別研究員

我々の過去の研究から、分子量 2×10^6 の超高分子量ポリエチレンを引張り延伸後、熱処理すると結晶相/非晶相の規則配列構造が試料一面に渡って均一に形成されることが明らかとなっている。得られた規則構造は一辺 40nm の菱形結晶ブロックが整列しており、その隙間が幅 5nm の非晶相チャンネルを形成している。小角 X 線散乱 (SAXS) 測定の結果から、この規則配列構造に特有の相構造パッキング・モデルを構築することができた。そこで、2007B 期の測定では、さらに高分子量かつ分子量分布の狭いメタロセン系 UHMW-PE を延伸した際の相構造変化について検討した。延伸過程におけるその場 (*in-situ*) SAXS 像変化から、分子量 2×10^6 の試料と同様の菱形構造が形成されることが明らかとなった。したがって、菱形構造の発現は UHMW-PE に共通する特徴であり、ラメラ表面に多くの分子鎖絡み合い点が存在することが深く関与していることが示された。

Our previous study revealed that a nano-periodic crystalline/amorphous arrangement was homogeneously developed by tensile drawing and subsequent annealing of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMW-PE) having the MW of 2×10^6 . A Lozenge crystalline blocks 40nm in edge appeared regularly packed, producing the mesh-like amorphous channels 5nm wide. The results of the small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements for the drawn sample gave the unique phase packing model. In the present SAXS measurements in 2007B, we examined the morphological changes during drawing from UHMW-PE having higher MW and narrower MW distribution prepared by metallocene catalyst system. *In-situ* SAXS patterns recorded during drawing suggested that the similar nano-periodic structure composed of crystalline and amorphous arrays formed during drawing. These results indicate that this unique morphology is common feature of UHMW-PEs having a large amount of chain entanglements trapped on lamellar folds.

キーワード: *In-situ* 計測、時分割測定、ダイナミクス

背景と研究目的: 集積回路の構成要素はますます微小化しているが、光の波長よりも小さい構造物をつくることは原理的に難しく、技術的障害となる。現在のスピードで計算機の性能が向上していくなら、100nm 以下のスケールでパターンニングできるような新しい技術が必要となる。このような要請のもと、電子線リソグラフィの手法を用いて Si 基板表面に数十 nm オーダーの細孔を空ける試みがなされているが、この方法では大量にパターンを複製することが極めて困難である。一方、ソフトマテリアルである結晶性高分子材料は、結晶相と非晶相がナノメートル・オーダーで組み合わせられて構造体を形成している。このような結晶性高分子の「自己組織化能力」を生かし、結晶/非晶の規則構造が部材全体に発現するような制御法を開発できれば、汎用性樹脂でありながらナノ機能性を有する材

料として利用できることを期待される。

すでに、我々の以前の SPring-8 放射光を用いた研究によって、分子量の極めて高いポリエチレン (超高分子量ポリエチレン: UHMW-PE) フィルムを特定の条件で配向処理すると、図 1 のような規則的な結晶/非晶構造が得られることがわかっている[1]。図中の白い菱形部分 (一辺 20nm 程度) が結晶部、黒く重金属染色された網目状構造が非晶部 (幅 3nm 程度) である。通常分子量のポリエチレンをいくら延伸しても、このような規則的な結晶/非晶の配列構造は得られないことから、分子鎖絡み合いの分布がこの特異構造の発現に関与していると考えられる。

そこで、本提案では、前述した菱形状「ナノ規則構造」を発現した試料よりもさらに高分子量かつ分子量分布の狭いメタロセン系触媒で合成された UHMW-PE 試料を同じ条件下

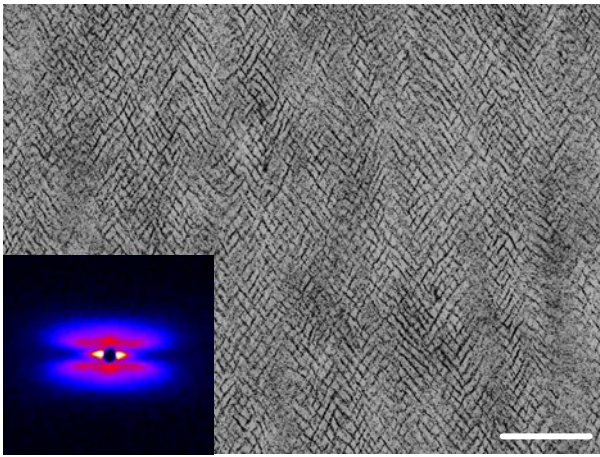


Fig.1. Nano-periodic crystal/amorphous phase arrangement for UHMW-PE film having MW of 2×10^6 . Tensile drawing was made at 80°C up to draw ratio of 4 times. Scale bar, 300-nm. The draw direction was vertical. The inset is an *in-situ* SAXS image recorded during drawing. Color gradation indicates scattering intensity.

で延伸し、このとき起こる菱形状「ナノ規則構造」への形成メカニズムをシンクロトロン放射光を用いた小角 X 線散乱 (SAXS) 測定によって *in-situ* で明らかにすることを目的とした。

実験： 用いた試料はメタロセン系触媒で重合された直鎖状のUHMW-PEであり、粘度平均分子量は 1×10^7 であった。これにフェノール系およびリン系の酸化防止剤をそれぞれ0.5wt%ずつ添加し、 180°C にて5分間熔融後、30MPaでプレス成形して厚さ約0.7mmのフィルムを作製した。これをダンベル型に切り出し、SPring-8に試料片とした。

*In-situ*測定は、BL40B2にて行った。自作の高温延伸装置をBL40B2に敷設し、延伸過程におけるSAXS像変化を、波長 1.54\AA 、露光時間0.5秒、データ保存のためのインターバル約3秒の条件で、浜松ホトニクス(株)製CCDカメラC4880およびインテンシファイヤーを用いて記録した。カメラ長は1.7mであった。この際、延伸装置に装着した共和電業製ロードセル(50N)により延伸応力を同時測定した。延伸条件は、図1の菱形状規則構造が得られたのと同じ 80°C 、 24mm/min で行なった。

結果、および、考察： 図2に今回の *in-situ* 測定で得られた延伸過程における SAXS 像変化を示した。これを見ると、延伸比 (DR) の増大に伴って、傾いたラメラ積層を意味する4点像が対角線方向に出現していることが分かる。DR = 4 試料 (図2(c)) についてこの4点像の角度からラメラの傾きを求めると約 60° となった。これは、分子量 2×10^6 のUH

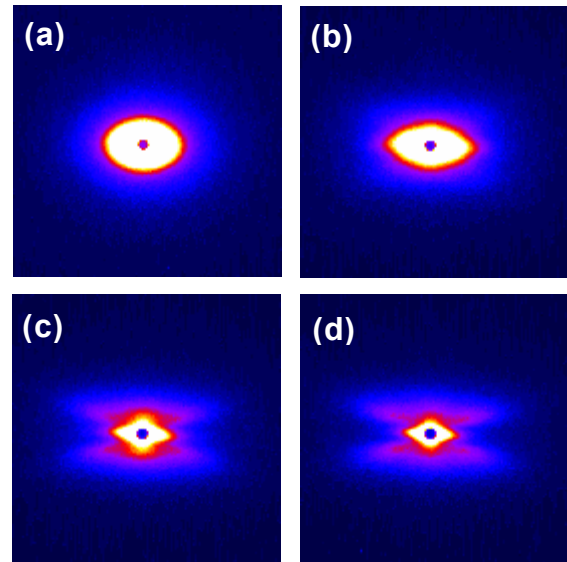


Fig.2. Series of *in-situ* SAXS patterns recorded for the UHMW-PE film having MW of 1×10^7 . Tensile drawing was the same in Fig.1. (a) DR = 2.0 (b) DR = 3.0 (c) DR = 4.0 (d) DR = 4.5. The draw direction was vertical.

MW-PE フィルムを同一条件で延伸して得られた SAXS 像から求めた値と一致しており、UHMW-PE では分子量に関わらず菱形状ナノ規則構造が発現すると言える。また、赤道線方向にはこれら菱形状規則構造を貫く伸びきり鎖結晶に由来するストリークが観察される。図2(c)及び(d)では、同様のストリークが子午線方向にも観察されるが図1では非常に弱い。ここで、この高分子量 1×10^7 のUHMW-PEフィルムの延伸応力が図1の分子量 2×10^6 のUHMW-PEフィルムの約2倍であったこと、および、DR = 4.5を超えると試料が破断してしまったことを考えると、この子午線方向のストリークは菱形状ラメラスタックの剥離に由来するボイド散乱であると推察される。

今後の課題： 得られた SAXS 像からプロファイルを切り出し、分子量 2×10^6 試料と比較して、菱形状「ナノ規則構造」の発現を支配する因子を明らかにする。

参考文献

- 1) H. Uehara, et al., *Macromolecules*, **40**, 5820 (2007).
- 2) H. Uehara, et al., *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 966 (2006)
- 3) H. Uehara, et al., *Polymer*, **48**, 4547 (2007).
- 6) M. Kakiage, et al., *Polymer*, **48**, 7385 (2007).
- 7) M. Kakiage, et al., *J. Phys. Chem. B*, **112**, 5311 (2008).
- 8) Y. Yamamoto, et al., *Macromolecules*, **40**, 2745 (2007).
- 9) T. Morioka, et al., *Macromolecules*, **40**, 9413 (2007).