〔総 合 論 文〕

分子鎖からみ合いと異方性に注目した
汎用性高分子の構造制御・解析とその応用

上原 宏樹

(受付 2007 年 5 月 9 日・審査終了 2007 年 6 月 5 日)

要 旨 高分子材料は同じ化学構造(一次構造)を有していても、成形条件によって異なる高次構造を形成する。これを自在に制御できれば、分子鎖レベルの物性をバルク状態に引き出すことができる。したがって、単純な骨格しかもたない汎用性高分子材料であっても、優れた物性を発現させることが可能である。この際、高分子が鎖状の分子形態を有することに起因して生ずる「からみ合い」と「異方性」が高次構造と物性発現を支配する因子となる。最近、各種の先端計測によって、これら分子鎖レベルの特性解析が可能となり、成形加工過程での分子鎖の振舞いに関する知見が得られるようになってきた。本報では、高分子鎖のからみ合いを解きほぐすことで異方性を引き出す超延伸技術である「溶融延伸」とその構造発展の「*in-situ* 計測」およびその産業応用について紹介する。

1 はじめに

高分子はその分子形態が鎖状であるという構造的特徴を有しているため、必然的に「異方性」を内包する。すなわち、主鎖方向は強い共有結合でつながれているのに対して、垂直方向には弱い分子間力しか働いていない。極性基をもつ高分子では、他の相互作用力が関与している場合もあるが、基本的には共有結合よりは弱い。このような分子鎖の構造的な異方性は、物性面においては主鎖方向への強靱性あるいは偏光特性などとして発現する。

鎖状であることがもたらすもう一つの特徴は、分子鎖自身があるいは分子鎖どうして「からみ合い」を形成することにある。これは、多くの高分子の主鎖が C-C 結合で構成されていることに起因して回転が容易で屈曲しやすいためであり、これが高分子材料に柔軟性や透明性を付与している。しかしながら、これは同時に分子鎖の凝集化がおこりやすいことも意味しており、非晶状態ではランダムコイルを形成するため、成形加工の観点からは上述した分子鎖異方性を発現させる妨げとなることが多い。

したがって、これら分子鎖の異方性とからみ合いを制御することが高分子材料の高性能化・高機能化にとって必須の技術となるが、その場合、2つの異なる方法論が考えられる。ひとつは、分子鎖異方性やからみ合いが強調されるように分子構造を初めから設計しておくアプローチであり、前者を強調する例としては剛直高分子

が、また、後者を強調する例としては分岐高分子や架橋高分子などがあげられる。これらでは、各種重合合法などの化学反応が重要な要素技術となる。一方、高分子鎖の配列を物理的に制御しようとするのが成形加工からのアプローチである。この方法の利点は、汎用性高分子材料であっても多彩な構造・物性を付与できる点にある。したがって、工業的な R & D の初期では合成が鍵となる技術革新が進み、その成熟度合いにあわせて成形加工技術が高度化する。

本報で扱う汎用性高分子の場合、工業製品であるので、実用性がなければ研究の対象とすること自体が意味を成さない。これが、生体高分子や天然高分子の構造・物性の研究のモチベーションとは大きく異なる点である。生体高分子や天然高分子では、その存在を自然界が選んでいるという事実自体に科学的な意味があり、したがって、その構造や物性を調べるのが非常に重要である。これに対して、汎用性高分子材料は、「汎用」であることに意味があるので、発現する物性・機能への目配りが応用研究だけでなく基礎研究においても不可欠である。

高分子材料の固体構造・物性の分野では、汎用性高分

上原宏樹 (UEHARA, Hiroki) 群馬大学大学院工学研究科応用化学・生物化学専攻 (☎376-8515 桐生市天神町 1-5-1)

平成 4 年 3 月東京理科大学理学部第 I 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高分子工学科研究員、平成 9 年 4 月群馬大学工学部材料工学科助手、平成 19 年 5 月群馬大学大学院工学研究科准教授

子を対象とした基礎研究が、長年にわたって行われてきた。近年、このような研究の実施例・発表例が少なくなっている。これは、汎用性高分子に関しては、学術研究から実用化研究へのシフトが一段落したためであると考えられる。言い換えれば、汎用性高分子においては、基礎研究分野における新たなパラダイム構築が求められているとも言える。このために、最近、各種の先端計測技術を駆使して、高分子材料の物性・機能の発現機構を分子鎖レベル(ナノ・レベル)で見極めようとする研究が行われるようになってきた。

筆者は、高分子鎖のからみ合いと異方性を制御するアプローチとして、分子鎖を高度に引き伸ばす各種延伸技術に注目して、汎用性高分子材料の高性能化・高機能化を目指した基礎研究を行ってきた。従来、分子鎖からみ合いについては溶融体レオロジーの分野で、異方性については固体構造の分野で研究が行われてきたが、これら溶融状態でのレオロジー挙動と固体構造における配向化挙動が組合わされた「溶融延伸」によって、汎用性高分子の成形加工における技術革新を模索している。その中で、上述の先端計測技術の一つである高輝度シンクロトロン放射光を用いたX線測定を適用することで、産業応用も可能な知見が得られるようになってきた。本報では、このような分子鎖からみ合いと異方性に着目した汎用性高分子材料の高性能化に関する基礎研究とその産業応用への展開について紹介したい。

2 超 延 伸

前述したように、高分子鎖は「異方性」と「からみ合い」を内包しているが、これらは相反する関係にある。すなわち、分子鎖レベルでの異方性をバルク状態に引き出せれば高性能化が実現できるが、分子鎖からみ合いが多くなると成形加工が難しくなる。そこで、屈曲した分子鎖を滑らせながら引き伸ばすことでからみ合いの解きほぐしと高配向化を両立させる「超延伸」技術が1970年代から開発されてきた¹⁾。この方法によって分子鎖の異方性を極限まで引き出すと、各種の優れた物性が得られることが知られている。たとえば、最も単純な繰返し単位を有するポリエチレンであっても、その理論弾性率は240 GPaに達する²⁾。これは、単位重さあたりでは鋼の2~3倍に相当する高い値である。また、その熱伝導性は金属の中でも最も高い銅の値($400 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)に匹敵する³⁾。

一般に、高分子材料の高次構造は、伸びきり鎖(結晶)、折れ畳み鎖(結晶)、ランダムコイル(非晶)で構成されていると考えられている(Figure 1(a))⁴⁾。これを、上述の極限物性を与える構造(極限構造: Figure 1(b))とするためには、まず、①分子鎖を引き伸ばし、②高度に配向させ、③結晶化によって固定することが重要な

Figure 1. Schematic representations of typical solid structures of crystalline polymers. (a) Usual combination of extended chain crystal (A), folded chain crystal (B) and amorphous random coil (C). (b) Ultimate structure obtained by ultra-drawing.

な。この段階で、弾性率が高くなり、結晶化度も大きくなる。DSC 測定やX線測定、密度測定などによって結晶化度が議論されるのは、このためであり、結晶化度を知ることである程度、極限構造への到達度を判定することができる。加えて、分子鎖異方性を最大限に引き出すには、分子末端はなるべく少ない方がよい。これは、分子末端が構造欠陥として作用するためであり、極限構造であっても高分子量試料の方が、その構造連続性から高い物性を与えることになる。この分子末端が伸びきり鎖結晶のように一列に並んでいると物性の不連続性のために、バルク試料の物性値も下がってしまう。したがって、④分子末端のランダム分布が望ましい。分子末端が少なくなるほど、その分布を定量的に解析することは難しくなるため、この点は見逃されがちではあるが、物性向上のためには非常に重要なポイントである⁵⁾。

しかしながら、分子末端を少なくしようとして分子量を上げると、分子鎖からみ合いが多くなるために、とくに①から③の分子鎖の引き伸ばし・配向化・結晶化の妨げとなる。したがって、分子量が高く、かつ、分子鎖からみ合いが抑制された試料を出発形態として超延伸を行う技術が開発されてきた。その代表例が、超高分子量ポリエチレン(UHMW-PE)繊維の実生産に用いられているゲル延伸技術^{6),7)}である。この方法では、まず、原料UHMW-PEの粉末を100倍量程度の有機溶媒(デカリンなど)に溶かし込み、希薄溶液を作った後に冷却してゲル成物を得、これをノズルから押し出して糸状にし、アセトンなどが入った凝固槽内でデカリンとの置換を行う。これを乾燥後に引っ張り延伸して超強力繊維を調製する方法である。

しかしながら、この方法では大量の有機溶媒を用いるため、環境負荷が大きく、その処理コストも非常に高くなる。一般に、UHMW-PE粉末原料の価格は500円/kg程度であるが、繊維化すると50万円/kgにもなり、

そのほとんどは 100 倍量を要する溶媒の価格である。したがって、有機溶媒を用いずに高性能試料を得ることができれば、大きなブレイクスルーになり得る。金元ら⁸⁾は、UHMW-PE の重合パウダーが、高結晶性で分子鎖からみ合いの少ない構造を有している点に着目し、これを融点以下で圧縮成形してフィルムとした後、固相共押し法⁹⁾によって低倍率(延伸比 6 倍程度)延伸フィルムを作製し、さらに引っ張り延伸する二段延伸¹⁰⁾によってゲル紡糸繊維に匹敵する高い機械物性を有するフィルムが調製可能であることを見いだした。この方法は、溶媒をまったく用いることなく高性能フィルムを成形できる点で優れている。

筆者ら¹¹⁾は、この「重合パウダー延伸」を異なる分子量を有する UHMW-PE 試料に適用し、延伸条件の最適化を検討した。その結果、分子量の極めて高い UHMW-PE 重合パウダー(粘度平均分子量 500 万以上)を出発試料とした場合、最適延伸温度が PE の平衡融点(145°C)より 10°C も高い 155°C に達することを見いだした。分子鎖の高度な配向がこのような高温度域で達成されていることは、延伸過程で相転移を含む特異な構造変化がおこっていることを暗示している。一般に、通常行われる融点以下での延伸においては、延伸比の異なるフィルムを作製し、その構造解析を行えば、ほぼ延伸過程を再現できるが、このような融点以上での延伸においては、高温では非晶であった成分が室温に試料温度を下げた段階で冷却結晶化してしまうため、延伸装置から取り出した試料の構造は、必ずしも延伸過程での構造を正確に示しているとは言えない。

本報では、これ以降、代表的な汎用性高分子であるポリエチレンを用いて筆者らが行った相転移(結晶→結晶および非晶→結晶)を利用した超延伸およびその変形過程における *in-situ*(その場)構造解析の研究例^{12)~18)}を紹介する。試料としてポリエチレンを用いたのは、その骨格が最もシンプルであるので、ここで得られた知見を他の高分子材料に適用しやすいという問題意識による。実際、他の汎用性高分子材料(ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンなど)でも、これら相転移を利用した超延伸が可能であり、後述の *in-situ* 計測から成形加工条件の最適化に関する有益な情報が得られている。

3 In-situ 計測

In-situ 計測とは、構造形成過程を「その場」観察する解析手法である。このため、従来、成形品の構造から類推していた成形加工過程での構造形成をダイレクトに検出できる利点がある。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。適用可能な測定法

Figure 2. Changes in the WAXD pattern upon heating of a drawn sample with a lower DR of 6.5 kept at a constant length of UHMW-PE. The subscripts “o” and “h” indicate the orthorhombic and hexagonal crystalline forms.

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、得られたプロファイルをフーリエ変換することによりノイズを低減させることができるためである。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、本報で対象とするような変形過程を観察する場合には高感度検出器や高輝度光源などの装置設計の工夫も必要となる。

筆者ら¹¹⁾は、前述の UHMW-PE 重合パウダー延伸過程における相構造変化を解明するため、まず、延伸前にフィルムを室温から 155°C に昇温していく段階の WAXD 像変化を追跡した。このために、延伸する場合と同様にフィルム両端を固定したまま昇温できる高温セルを用いた。Figure 2 は、低延伸比(DR) 6.5 倍まで固相共押し延伸した UHMW-PE 重合パウダー・フィルムを末端を固定したまま、室温から 155°C に昇温した際に得られた広角 X 線回折(WAXD)プロファイルを示したものである。なお、これらのプロファイル測定は繊維方向と垂直に行った。昇温とともに六方晶(100)_h面の回折ピーク強度が増大しているのがわかる。また、155°C では主に六方晶の回折ピークが観察され、斜方晶の回折ピークはほぼ消失していた。これらのことは、末端固定下で加熱すると、150°C 以上で斜方晶から六方晶への相転移がおこることを示している。このような知見は、延伸過程の各段階のフィルムを取り出して室温で構造解析を行っても得ることができない。したがって、融点以上での重合パウダー延伸における特異な変形挙動を議論するためには、構造変化をその場観察できる *in-situ* 計測が非常に有効であると言える。

前述したように、成形加工過程を対象とした *in-situ* 計測では、測定に対して与えられる時間が短く、後の解析に耐えうるデータ強度を得るのが難しいという問題点を抱えている。そこで、筆者らは、複数枚の高感度イ

Figure 3. Line profiles on the equator reduced from the imaging plate patterns obtained by *in-situ* WAXD measurements during drawing at 155°C from a lower DR of 6.5. Each achieved DRs were denoted with the profiles. The inset image represents the *in-situ* detected WAXD pattern. The dotted equatorial line indicates the data extracting procedure.

メーキングプレート (IP) で構成された回転式ドラムを検出器として用い¹⁹⁾, 延伸過程における WAXD 像を連続撮影した。IP を採用することで, 1 分以下の露光時間で WAXD 像の測定ができるようになった。Figure 3 は, 延伸比 6.5 倍の試料を 155°C において延伸比 20 倍まで延伸したときの延伸過程の各段階における WAXD プロファイルである。これらのプロファイルは, Figure 3 中の WAXD 像に示したように, 赤道線方向に切り出した。延伸前では主に六方晶 (100)_h 面の回折ピークが観察され, 他に斜方晶の弱い回折ピークとブロードな非晶ハローが認められている。延伸比の増大とともに, 六方晶 (100)_h 面の反射と非晶ハローの強度は徐々に減少し, 斜方晶の反射強度が急速に増大していく様子がわかる。延伸比 16~20 での回折像では, 六方晶 (100)_h 面の反射ピークが消失している。これらの観察結果は, 延伸比 6.5 からの引っ張り延伸過程では, 融点以上の 155°C においても, 高い結晶化度を保ちつつ六方晶から斜方晶への結晶転移を伴いながら変形が進行することを示している。また, 延伸温度 150°C でも, 六方晶の出現量は 155°C 延伸に比べて少ないものの, 同様に延伸過程で六方晶から斜方晶への結晶転移が観察された。以上の結果から, 150°C 以上の重合パウダー延伸では, 末端固定下すなわち低張力下で六方晶が発現するが, 張力を大きくして延伸を始めると, 六方晶から斜方晶への相転移がおこり, その後の変形は斜方晶で進むことが明らかとなった。

4 熔融延伸

上述の UHMW-PE 重合パウダー延伸における相転移

Figure 4. Stress-temperature phase diagram for UHMW-PE samples. The dashed arrow represents the reactor powder drawing. When the pre-oriented film was heated above 150°C, the metastable hexagonal form appears but transforms into the initial orthorhombic form with increasing stress during tensile drawing. The solid arrow indicates the melt-drawing process starting from the entangled melts.

挙動は, 熱力学的には次のように説明することができる。Figure 4 は, 熔融状態, 斜方晶結晶, 六方晶結晶の相図を温度と応力に対して描いたものである。このうち, 斜方晶型はポリエチレンの安定結晶相であるが, 六方晶型は高压結晶化により出現する結晶型であり^{20)~25)}, 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^{24),26)}。前述したように低倍率の延伸フィルムを末端固定下, すなわち, 応力印加状態で昇温すると, 約 150°C で斜方晶から六方晶への相転移がおこっていた (Figure 2)。これが, 縦の点線矢印で示される過程で, さらに延伸すると, すなわち, 応力を上昇させると, 再び斜方晶へ転移した (Figure 3)。これが, 横の点線矢印で示される過程である。この際, 液晶相である六方晶から延伸が開始されることで, 分子鎖滑りによる分子末端のランダム分布が進み, 結果として高物性フィルムが得られたと解釈される。

したがって, 熔融ポリエチレンに分子配向を導入すれば, この分子配向化に適する六方晶を通過して, 斜方晶へと結晶化すると考えられる。一般に, 熔融状態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, 分子量が極めて大きい UHMW-PE では, 緩和時間が非常に長くなるので^{27),28)}, 緩和速度よりも速く延伸することで, 熔融状態であっても配向状態を維持することが可能ではないかと考えた。

ここで, 重合パウダー延伸では, 分子鎖からみ合いの少ない構造を維持するために出発フィルムを融点以下で圧縮成形するので, 重合パウダー界面で割れやすく, 固相共押し出しによる一段目延伸の工程が必須であった。もし, 上述したような熔融状態からの延伸が可能であるならば, 通常の熔融成形したフィルムを出発試料とすることができる。したがって, 固相共押し出し延伸工程を

Figure 5. Stress/strain curves recorded in the solid state at 120°C (a) and in the molten state at 150°C (b) for UHMW-PE film compression molded at various temperatures (T_{press}) above T_m for 5 min. The draw curves of a solution-grown crystal (SGC) mat are also included.

経ることなく、すなわち、引っ張り延伸のみの単工程で超延伸が達成できると期待される。また、既存のフィルム製造工程に付加的に適用することも可能であるので、工業的な優位性をもっている。

そこで、粘度平均分子量 400 万の UHMW-PE 重合パウダーを用いて、融点 (140°C) 以上の $T_{\text{press}} = 160 \sim 230^\circ\text{C}$ で圧縮成形したフィルムを作製し、これを 120°C の固相状態および 150°C の熔融状態から延伸した¹²⁾。Figure 5 は、これらフィルムの応力/ひずみ曲線を比較したものである。なお、DSC 測定および密度測定から求めた各フィルムの融点 (T_m) および結晶化度はそれぞれ約 134°C および約 55% であり、熔融成形温度による違いは認められなかった。比較のため、溶液結晶化によって調製した分子鎖からみ合いをほとんど含まない単結晶 (SGC) マット¹⁰⁾ のデータも載せてある。まず、固相状態での変形挙動 (Figure 5(a)) については、熔融成形温度が異なってもほとんど同じ応力/ひずみ曲線を示していた。ところが、熔融状態での延伸挙動には、顕著な熔融成形温度依存性が観察された (Figure 5(b))。すなわち、熔融成形温度が高くなるにつれて、延伸後期での応力の立ち上がりが急になり、最大延伸比は低下した。興味深いことに、延伸初期では、応力平坦領域 (plateau 領域) が観察され、その値は熔融成形温度にかかわらずほぼ一定であった。このような特徴は、同じ熔融成形温度で熔融保持時間を長くしていったときにも観察されていた。この plateau 応力は、レオロジー的には熔融体の分子鎖からみ合い点間距離に対応するものあり、その値が熔融成形条件によって変わらないことは、試料フィルム中の分子鎖からみ合いの個数には大きな違いがないことを意味している。しかしながら、その後におこる配向結晶化挙動には顕著な成形温度依存性があり、それが応力/ひずみ曲線の立ち上がり程度の差になって現れたものと考え

られる。これら異なる熔融成形温度で作製したフィルムの熔融延伸物に対して熱収縮試験を行ったところ、熔融成形温度が低い方が延伸効率 (分子鎖延伸比/巨視的延伸比) が低くなっていた。このことは、熔融成形温度が低いと、熔融延伸過程で分子鎖すべりをおこしやすいことを意味している。すなわち、熔融延伸温度が低いと、解きはぐれやすいからみ合いが生成し、逆に熔融成形温度が高いと、解きはぐれにくいからみ合いが生成すると解釈される。

これまで、このような異なるからみ合い特性の存在が指摘されてこなかったのは、これらが通常のレオロジー測定では検出にくい大変形 (高ひずみ) 領域でおこるうえに配向結晶化を伴って初めて検出されるという特徴を有しているためである。最近、Rastogi ら²⁹⁾ は、UHMW-PE フィルム作製時の熔融条件によって、得られる応力/ひずみ挙動に違いが現れることを報告している。彼らは、その原因を分子鎖からみ合いの均一分布と不均一分布の差に帰属しているが、熔融状態でおこっている現象自体は筆者らが見いだした前述の結果に対応していると考えられる。

これら、熔融延伸フィルムの到達物性についても検討を行った¹⁴⁾。Figure 6 は、延伸比に対して室温で測定した引っ張り弾性率および破断強度をプロットしたものである。応力/ひずみ挙動と同様、顕著な熔融成形温度依存性が認められている。すなわち、高温成形したフィルムでは、延伸効率が低い低延伸比で破断に至るため、最大物性値に劣るのに対し、低温成形したフィルムでは、延伸効率は悪いものの、最大物性値は弾性率・破断強度ともに高い値を示している。このような物性も、熔融条件による分子鎖からみ合い特性の違いを反映していると解釈される。最終的に得られた弾性率は 55 GPa、破断強度は 0.95 GPa で、それぞれ、既存の UHMW-PE

Figure 6. Tensile modulus (a) and strength (b) vs. *DR* for melt-drawing of the films compression-molded at the indicated T_{press} for 5 min. Drawing was done at 150°C. The data for drawing of an SGC mat in the crystalline state at 110°C are also included for a comparison (dotted lines).

ゲル延伸物の 35% および 65% であった。両方の値とも低くなっているが、ゲル延伸とは異なり、溶媒を一切用いず、しかも、重合パウダー延伸で必要であった固相共押し出しの工程も不要である点で、十分な工業的価値があると言える。これら熔融延伸フィルムの弾性率と破断強度を比べると、ゲル延伸物に対する到達度としては、後者の方が高い値を示している。これは、熔融延伸フィルムでは、分子鎖からみ合いの導入によって結晶化度は下がるため、弾性率はそれほど上がらないものの、応力の伝達経路としても働くので、とくに高ひずみでおこる破断現象に際しては試料フィルム中での応力均一分布が達成されやすく、結果として高い破断強度が得られるためと解釈される。UHMW-PE フィルムの用途としては、最近、多孔膜など、薄肉化が要求される用途が増大しており、破断強度に優れるフィルムの製造法が望まれている。

このような熔融延伸過程における相構造変化を追跡するためには、前述の *in-situ* 計測が適している。そこで、Figure 3 で行ったのと同じ装置構成(通常 X 線光源と連続 IP 検出)を適用して、150°C での熔融延伸過程における WAXD 測定を行った(Figure 7)。しかしながら、重合パウダー延伸とは異なり、熔融延伸では、無配向のそれも非晶状態から変形が開始されるために、十分な回折強度が得られなかった。とくに、最も興味をもたれる六方晶結晶化については、斜方晶(110)_o 面反射のより低角側に回折ショルダーが認められるものの、ピークトップが現れるまでには至っていない。これは、この装置構成による回折強度検出に限界があり、この場合は露光時間 45 秒間でおこる構造変化を平均化してしまっているためである。そこで、高輝度を有するシンクロトロン放射光源を利用することで、熔融延伸過程における構造変化の検出時間分解能を上げることを試みた¹⁵⁾。

用いた試料は、Figure 5 および Figure 6 の熔融延伸の

Figure 7. Changes in equatorial line profiles during melt-drawing at 150°C. These profiles were reduced from the imaging plate patterns obtained by *in-situ* WAXD measurements using a conventional X-ray source, which was the same experimental setup as that in Figure 3.

適用を検討したのと同じ粘度平均分子量 400 万の市販の UHMW-PE 重合パウダーである。この試料を 180°C で 5 分間圧縮成形し、フィルムを作製した。これを JASRI/SPRING-8 の BL40B2 ビームラインに敷設した自作の高温延伸炉内で 150°C に昇温し、60 秒間保持した後、この温度を保ったまま約 200 秒間熔融延伸し、このときの WAXD 像変化と応力変化を同時記録した(Figure 8)。応力測定を行うのは、前述の Figure 4 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。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、結晶反射は認められない。すなわち、このひずみ領域では熔融状態での変形がおこっていると言える。な

Figure 8. Stress-strain curve recorded at 150°C with the corresponding change of *in-situ* WAXD pattern. After isothermal holding, deformation was induced in the time region indicated by the dotted arrow. The drawing axis on a series of WAXD patterns is horizontal. The crystalline reflection region is enlarged for each pattern as attached. The drawing time in seconds is indicated for each pattern. A WAXD pattern obtained after cooling to room temperature is also compared. The initial (left) and final (right) shapes of the specimen are shown (gray bars at the top of the figure). Crystallization started at the critical time at 162.5 s, where the pattern is marked in red.

お、このとき、試料はネッキング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 12 倍程度に相当)までは、結晶反射は認められないが、これを過ぎると、アーク状の六方晶(100)_h 反射が赤道線方向に出現している。しばらくすると、斜方晶(110)_o および(200)_o 反射も現れるが、依然として応力の上昇は認められない。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。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。熔融延伸後、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る。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、熔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、熔融延伸過程で配向結晶化した成分である。実際、室温冷却後の熔融延伸フィルムの電子顕微鏡像^{13),14)}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^{30)~32)}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熔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。*In-situ* 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しやすい。これは、この熔融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てみると、Figure 9 のようになる。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)_o 反射がまず出現し始め、次第にその強度を増していく。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。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おこっていることを意味している。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、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が³³⁾、実験的に確認されたのは今回が初めてである。これは、熔融延伸挙動の構造発展の解析に、*in-situ* 計測が極めて有効であることを示している。

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。Figure 10 に、同様に延伸時間に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

Figure 9. Stacked line profiles extracted from *in-situ* WAXD patterns along the equatorial direction (dotted vertical scan shown in the inset WAXD pattern). Drawing was done at 150°C. The dotted area in region (a) is enlarged in (b). The profile obtained at the critical time of 162.5 s is marked in red.

Figure 10. Stacked line profiles extracted from *in-situ* WAXD patterns along the meridian direction (dotted horizontal scan shown in the inset WAXD pattern). The red profile was obtained at the critical time of 162.5 s. These profile changes could be divided into the four categories denoted in this figure.

で低い値で落ち着くようになる。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。Figure 11は、赤道線プロファイル(Figure 9)の非晶散乱、六方晶(100)_h反射、斜方晶(110)_o反射、同じく(200)_o反射の積分強度(ピーク面積)を延伸時間に対してプロットしたものである。比較のために、Figure 10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Figure 8の応力/ひずみ曲線におけるplateau領域

Figure 11. Comparison of the change in the integral intensity of each phase during drawing at 150°C. Equatorial line profiles depicted in Figure 9 were resolved into the amorphous halo and hexagonal or orthorhombic crystalline reflection peaks. For comparison, changes of the amorphous halo evaluated from the meridian profiles shown in Figure 10 are also plotted. The shaded area indicates the plateau region in Figure 8. The four categories identified in Figure 11 are denoted at the upper side.

を示している。なお、①から④のカテゴリー分けはFigure 10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。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、Figure 10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するようになる。この過程は Figure 10 では②の領域にあたる。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 領域の終了まで続く。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、六方晶(100)h 反射の積分強度が低下し始め、斜方晶(110)o および(200)o 反射の積分強度が大きくなっていく。この六方晶から斜方晶への結晶転移領域が④である。これらのうち、②の領域では、インクマークの変移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)は認められない。したがって、この変形過程では、分子鎖が滑りながらからみ合いを解きほぐしていると推察される。

このように、熔融延伸では、分子鎖からみ合いの解きほぐしがおこり、次いで六方晶状態で分子配向が進んでその異方性がバルク物性として発現するために、優れたフィルム物性が発現すると解釈される。この熔融延伸のコンセプトは、分子鎖からみ合いの少ない試料を出発形態として超延伸を行うゲル延伸や重合パウダー延伸とはまったく異なっており、むしろ、からみ合いを積極的に利用する点に特徴がある。すなわち、延伸初期では分子鎖からみ合いを応力伝達点として均一延伸を達成しつつ、延伸後期では分子鎖滑りによってからみ合い量を低減させるという 2 つの工程を併せもった超延伸法であると言える。したがって、この延伸法で高物性フィルムを得るためには、刻一刻と変化していくからみ合い量に合うように延伸条件を変えていくことが最も望ましい。そのため、*in-situ* 計測によって分子鎖からみ合い量と相構造変化との相関が明らかとなれば、このような条件最適化への指針が得られると期待される。

5 からみ合い効果の定量化

そこで、熔融延伸過程で分子鎖からみ合いが相構造形成に与える影響を定量的に見積もるために、異なる分子鎖からみ合い量を有する試料シリーズを調製することを試みた。前述の熔融成形温度を変えた試料フィルムのシリーズでは、分子鎖からみ合いの解きほぐれやすさを制御することはできるものの、Figure 5(b)で同じ plateau 応力を示していることからわかるように、からみ合い量自体は分子量で一義的に決まってしまう。したがって、分子鎖からみ合い量を変化させるには、異なる分子量を有する UHMW-PE で試料フィルムを調製することが考えられる。

しかしながら、分子量分布が広いと、どの分子量成分

の寄与を見ているのかがわからなくなってしまう。ここで、ポリエチレン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り、前者の分子量分布が広いのに対して、後者のそれは狭いことが知られている³⁴⁾。なお、ここまで紹介した熔融延伸データ(Figure 5~11)で用いていた UHMW-PE はすべてチーグラ系の市販品である。したがって、メタロセン系 UHMW-PE どうしをブレンドすれば、系統的に分子鎖からみ合い量を変化させた試料シリーズを調製することができると考えた。この場合、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ので、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。そこで、試料として、旭化成ケミカルズ(株)より提供された粘度平均分子量 1.07×10^7 と 1.73×10^6 のメタロセン系 UHMW-PE 試料を 100/0, 75/25 および 50/50 の比率で溶液ブレンド後、乾燥、熔融成形したフィルムを調整し、155°C で熔融延伸を行った¹⁷⁾。

これら一連のフィルムの応力/ひずみ曲線は plateau 領域を示し、その応力値は低分子量成分が増えるに伴い低くなっていた。したがって、からみ合い量の異なる試料フィルムが調製できたことになる。一方、これらフィルムの DSC 融解挙動に差はなく、融点、結晶化度ともにほぼ同じ値(134°C および 50%程度)を示していた。これは、前述の熔融成形温度を変えたチーグラ系 UHMW-PE フィルムのシリーズ(Figure 5)と同じである。このうち、まず、分子鎖からみ合い量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。Figure 12 は、100/0 フィルムの熔融延伸過程における WAXD 像と応力/ひずみ曲線の変化を示したものである。延伸前の WAXD 像では、無配向の非晶散乱のみが認められる。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。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。ここまでは、Figure 8 のチーグラ系 UHMW-PE の熔融延伸挙動と同じである。しかしながら、この降伏点通過後、plateau 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)h 反射が出現する。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)o 反射が出現し、次第にこれが強くなっていく。その後、plateau 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からみ合い量の最も小さい、50/50 フィルムについて、同様の検討を行った。Figure 13 は、50/50 フィルムの熔融延伸過程における WAXD 像と応力/ひずみ曲線の変

Figure 12. Stress profile recorded at 155°C with corresponding change of *in-situ* WAXD patterns for 100/0 film of metallocene-catalyzed UHMW-PE. The draw direction for the WAXD patterns is horizontal. Enlarged images of the crystalline reflection regions are shown on the upper side. The drawing time in seconds is indicated for each pattern.

Figure 13. Stress profile recorded at 155°C with corresponding change of *in-situ* WAXD patterns for 50/50 film of a pair of metallocene-catalyzed UHMW-PEs having different MWs.

化である。延伸前から降伏点に達するまでの WAXD 像変化は、100/0 フィルムとはほぼ同様の挙動を示している。そして、100/0 フィルムと同じく plateau 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にアーク状の強い六方晶(100)h 反射が出現した。その直後から斜方晶(110)o 反射が出現するが、100/0 フィルム(Figure 12)とは異なり、六方晶(100)h 反射の急激な減衰とそれに伴う斜方晶(110)o 反射の急激な増大は観察されず、plateau 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)o 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される。

Figure 14. Comparisons of changes in integral intensities of the hexagonal (100) reflection (a) and the orthorhombic (110) reflection peaks (b) estimated from the series of WAXD line profiles shown in Figures 12 and 13.

ここで、分子鎖からみ合い量と相構造変化の相関を定量的に議論するため、これらメタロセン系 UHMW-PE ブレンド試料の *in-situ* 計測 WAXD 像についても Figure 9 と同様に赤道線に沿ったプロファイルを切り出した。さらに、これをピーク分離し、六方晶(100)h 反射、斜方晶(110)o 反射の積分強度を求め、Figure 14 にまとめた。まず、Figure 14(a)の六方晶(100)h 反射強度の変化を見ると、100/0 および 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、Figure 12 および Figure 13 で認められた plateau 領域の開始時間と一致している。分子鎖からみ合い量の多い 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、からみ合い量の少ない 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おこるひずみ領域は、Figure 13 で認められた応力立ち上がりがおこるひずみ領域と一致している。

また、100/0 および 50/50 フィルムの六方晶(100)h 反射の積分強度を比較すると、相似した特徴と異なる特徴の両方が認められる。相似点としては、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があげられ、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、つまりからみ合いの多い成分によるものであると推察される。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、この帰属を支持している。一方、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を含んでいることを考えると、これは分子鎖からみ合いの少ない成分に由来する現象であると推察される。すなわち、熔融延伸過程においては、分子鎖からみ合いの多い成分と少ない成分の「相分離」がおこると考えられる。また、結晶化開始段階においては、からみ合いの多い成分の寄与がすでに認められることから、この段階ではある程度、相分離が進行していることが示唆される。すなわち、熔融非晶の配向過程において、すでにからみ合い特性の差を反映した構造変化がおこると考えられる。

一方、Figure 14(b)は、斜方晶(110) α 反射の積分強度変化をまとめたものである。ここから、分子鎖からみ合いの多い 100/0 フィルムでは、結晶化開始段階で六方晶からの転移による斜方晶の急激な増加が認められる。一方、からみ合いの少ない 50/50 フィルムでは、結晶化開始段階での斜方晶の増加は少なく、代わりに応力立ち上がりに対応する延伸時間領域での斜方晶の急激な増加が認められる。この 50/50 フィルムの延伸後半に認められる結晶転移挙動は、前述した六方晶結晶化の解析と同様、分子鎖からみ合いの少ない成分によるものであると考えられる。すなわち、延伸後半でからみ合いの少ない成分により再増加した六方晶が転移することによって、結果的に斜方晶が増加したと考えられる。ここで、延伸終了付近での回折像を比較すると、100/0 フィルムがアーク状の斜方晶反射を示しているのに対し、50/50 フィルムではスポット状に集中していることがわかる。50/50 フィルムがからみ合いの少ない成分を含んでいることを考えると、これは分子鎖のすり抜けがおこるためであると解釈される。この結果、50/50 フィルムでは延伸後半で急激な斜方晶の増加が観察されたと考えられる。

以上のように、メタロセン系 UHMW-PE を用いた熔融延伸過程での *in-situ* 計測を行うことで、分子鎖からみ合いが配向結晶化挙動に与える効果を議論することができた。このような熔融延伸挙動は、分子量分布の広いチーグラ系 UHMW-PE のそれ (Figure 8) とは大きく異なっている。とくに、後者では plateau 領域の途中から六方晶結晶化がおこっているのに対して、前者では降伏点直後に急速な六方晶結晶化がおこっていた。これは、チーグラ系 UHMW-PE の方が熔融延伸過程で分子鎖からみ合いの解きはぐしがスムーズに進みやすいことを意味している。チーグラ系試料の場合、低分子量

成分(分子量 10^4 以下)の存在が可塑剤として働くため、結果としてからみ合いの解きはぐし過程を長く保持することができると考えられる。そのため、同じ分子量で比較すると、チーグラ系 UHMW-PE の方がメタロセン系 UHMW-PE よりも高倍率まで熔融延伸できるので、得られる最大力学物性値は前者の方が高くなる。しかしながら、このような低分子量成分は融点の低い kebab 結晶となりやすく、構造均一性には劣っている。これら分子量分布が UHMW-PE の熔融延伸過程における配向結晶化挙動および延伸フィルムの物性に与える効果の詳細については、文献^{13),16)}を参照されたい。

6 産業応用

このように、熔融延伸法は一段階の引っ張り延伸で比較的高物性のフィルムが得られる点で、重合パウダー延伸法に比べて簡便な高性能化技術であると言える。しかしながら、上述の成形システムでは、原反フィルムの調製をバッチ式で行っているため、このような熔融延伸の工業的優位性が UHMW-PE フィルムの実生産に対して直接的な意味をもつには至っていない。そこで、産業応用の観点から、原反 UHMW-PE フィルムを連続的に成形することを試みた¹⁸⁾。この場合、重合パウダーどうしを十分に圧縮してフィルム化することが不可欠であるので、高い圧力を印加できるようにロール成形を適用した。試料として用いたのは、分子量 400 万を有する市販の UHMW-PE 重合パウダー(融点 140°C)である。最適ロール成形条件を検討したところ、ロール温度 145°C 、ロール速度 3 m/min で連続成形したフィルムが最も均一性に優れることがわかった。なお、このフィルムが熔融状態で成形されていたことは、ロール成形過程のフィルムの相構造を解析して確かめた。次に、この連続成形フィルムを各温度で引っ張り延伸して得られた延伸フィルムの機械物性を比較した。Figure 15 は、 130 、 140 、 150°C で延伸したフィルムの引っ張り弾性率を延伸比に対してプロットしたものである。固相延伸領域である 130°C 延伸では、弾性率が延伸比に対して直線的に上昇し、延伸効率がよいことがわかる。しかしこの温度では固相状態で延伸されているため、最大延伸比自体が低く、弾性率は最大で 25 GPa にとどまっている。一方、熔融延伸領域である 150°C では、延伸比 2 倍程度までは弾性率の上昇はほとんど認められない。しかし、延伸比 3 倍付近から引っ張り弾性率が上昇し始め、最大延伸比では弾性率は最大で 80 GPa に到達している。この値は、熔融プレスフィルムからの熔融延伸で得られた最大弾性率 55 GPa (Figure 6) よりも顕著に高い。これは、物性向上を狙って熔融成形温度(ロール成形温度)を 145°C と前述の熔融プレスフィルムの成形温度 ($T_{\text{press}} = 160 \sim 230^{\circ}\text{C}$) よりも低く設定したことと、ロール成形による

予備配向効果によるものと考えられる。

ここで得られたフィルムの最大物性と他の成形法で得られたフィルムのそれを比較した。Figure 16は熔融延伸フィルムの各機械物性(引っ張り弾性率, 直線強度, ループ強度)をまとめたものである。このうち, ループ強度は, 2枚のフィルムをループ状に連結したものを引っ張り破断させる試験法で得られたフィルム強度であり, フィルムの強靱性とともになやかさを示す指標である。比較のため, 重合パウダー延伸で得られた値と熔融成形ブロックから削り出した市販のスカイプ・フィルムの値も示した。本報で得られた各機械物性は, UHMW-PE フィルムの最も一般的な成形法であるスカイプ法で得られた値よりも顕著に高い。これに対して, 重合パウダー延伸フィルムでは弾性率, 直線強度ともに

本報で得られた値よりも高い値を示している。その理由は, 融点以下で成形を行っているため, 高結晶化度などの重合パウダーに特有の優れた性質をそのまま成形フィルム中に維持していることに起因する。しかし, 高結晶性を保つために融解させないという制約下で成形を行うため, 延伸応力に耐え得る程度に重合パウダーどうしを密着させるためには, 固相共押出しなどの複雑な成形加工が必要になる。また, このような処理を固相状態で行っても, ループ強度は低くなっており, これの重合パウダー・フィルムのもろさが製造工程に導入した場合にフィルムに割れや折れを生じさせ, 連続成形しづらい原因となっている。本報で得られた熔融延伸フィルムは, 弾性率や直線強度においては重合パウダー延伸フィルムに劣るものの, ループ強度に関しては最も高く, 約2倍の0.4 GPaに達している。この高いループ強度は, 重合パウダー間の密着性をロール成形により向上させることと, その後に引き続いて行う熔融延伸によって実現されていると言える。

このような成形は, 現在行われている工業的なUHMW-PE フィルムの成形工程とは大きく異なっており, 溶剤・添加剤を混在させずに製膜が可能であるので, よりクリーンな成形加工法であると言える。この特徴を活かした新規な用途展開が期待される。

7 おわりに

本報では, UHMW-PE 熔融延伸を中心に, 基礎研究としての超延伸過程における *in-situ* 計測とその産業展開への取り組みを紹介した。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く, 変形によって導入された非晶配向を維持し, これを配向結晶化させる点に特徴があるので, 結晶性の超高分子量樹脂であれば,

Figure 15. Changes in tensile modulus with *DR* for the films tensile-drawn at different temperatures. The initial UHMW-PE film was prepared by a continuous roll-processing.

Figure 16. Comparison of maximum mechanical properties of the UHMW-PE film obtained by different processing techniques.

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。ただし、変形過程で十分に配向結晶化させるためには、対象とする高分子自体が高い結晶性(結晶化度・結晶化速度)を有している方が好ましい。したがって、側鎖方向の分子間力が弱い化学構造を有する結晶性高分子への適用が考えられる。

一方、結晶性の低いポリエチレンテレフタレートのような高分子材料を超延伸しようとする場合は、一度、熔融状態から急冷にて非晶フィルムを作製し、これをガラス転移温度直上で高速延伸する方法が採られることが多い。ガラス転移温度以上で延伸するのは、非晶鎖の運動性を確保するためであるが、長時間曝しておくことで冷結晶化をおこしてしまうので、高速で延伸する。このような、低結晶性高分子フィルムの延伸に関しては、川上ら³⁵⁾がシンクロトン放射光を用いた *in-situ* 計測を行っている。

このような *in-situ* 計測は、熔融延伸のように過去のデータ蓄積のない新しい成形加工法を適用する場合にはとくに威力を発揮する。すなわち、熔融延伸法においては、分子鎖からみ合いの解きほぐし過程がその後の相構造形成および物性発現を支配しているので、この過程を最長とする条件が最適延伸条件となる。したがって、延伸過程で温度や速度といった延伸条件を徐々に変えた際の *in-situ* 計測を行えば、一度の測定でから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ことになる。このような延伸条件のインプロセス最適化は、延伸条件の多段化や熱処理過程の導入にも適用可能であり、対象とするフィルム製造ラインを再現できる点で、実生産に対しても有用な知見を与えてくれる。したがって、現在のように網羅的に加工条件を変えて成形品物性を測定する「トライ・アンド・エラー」的なアプローチから、これら *in-situ* 計測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「テラー・メード」成形加工へと脱皮させられると期待される。とくに、分子鎖からみ合い特性(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数値化できれば、CAE 技術に代わる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。

謝 辞 本報の推進にあたって、平安女学院大学・村上昌三先生、東京理科大学・金元哲夫先生、群馬大学・甲本忠史先生、山延 健先生からご教授およびご支援をいただきました。シンクロトン放射光測定については、高輝度光科学研究センター・井上勝晶博士および佐々木園博士にご協力いただきました。厚く御礼申し上げます。また、メタロセン系 UHMW-PE 試料をご提供くださった旭化成ケミカルズ(株)に感謝の意を表します。なお、本報の一部は平成 12~14 年度および平成 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。

文 献

- 1) 太田利彦, 功刀利夫, 矢吹和之, “高強度・高弾性率繊維(高分子素材 One Point-9)”, 高分子学会編(1988).
- 2) I. Sakurada, T. Ito, and K. Nakamae, *J. Polym. Sci., C*, **15**, 75 (1966).
- 3) C. L. Choy, S. P. Wong, and K. Young, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1495 (1985).
- 4) B. Wunderlich, In *Macromolecular Physics*, Academic Press, New York (1976).
- 5) T. Kanamoto and R. S. Porter, in *Integration of Fundamental Polymer Science and Technology*, Vol. 3, p168, Ed. by P. J. Lemstra and L. A. Kleintjens, Elsevier Appl. Sci. (1989).
- 6) P. Smith and P. J. Lemstra, *J. Mater. Sci.*, **15**, 505 (1980).
- 7) P. Smith, P. J. Lemstra, J. P. L. Pijpers, and A. M. Keil, *Colloid Polym. Sci.*, **259**, 1070 (1981).
- 8) T. Kanamoto, T. Ohama, K. Tanaka, M. Takeda, and R. S. Porter, *Polymer*, **28**, 1617 (1987).
- 9) P. D. Griswold, A. E. Zachariades, and R. S. Porter, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 861 (1978).
- 10) T. Kanamoto, A. Tsuruta, K. Tanaka, M. Takeda, and R. S. Porter, *Macromolecules*, **21**, 470 (1988).
- 11) H. Uehara, T. Kanamoto, A. Kawaguchi, and S. Murakami, *Macromolecules*, **29**, 1540 (1996).
- 12) H. Uehara, M. Nakae, T. Kanamoto, A. E. Zachariades, and R. S. Porter, *Macromolecules*, **32**, 2761 (1999).
- 13) M. Nakae, H. Uehara, T. Kanamoto, T. Ohama, and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **37**, 1921 (1999).
- 14) M. Nakae, H. Uehara, T. Kanamoto, A. E. Zachariades, and R. S. Porter, *Macromolecules*, **33**, 2632 (2000).
- 15) H. Uehara, M. Kakiage, T. Yamanobe, T. Komoto, and S. Murakami, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 966 (2006).
- 16) M. Kakiage, T. Yamanobe, T. Komoto, S. Murakami, and H. Uehara, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **44**, 2455 (2006).
- 17) M. Kakiage, T. Yamanobe, T. Komoto, S. Murakami, and H. Uehara, *Polymer*, **47**, 8053 (2006).
- 18) H. Uehara, R. Yoshida, M. Kakiage, T. Yamanobe, and T. Komoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 7801 (2006).
- 19) S. Murakami, Y. Nishikawa, M. Tsuji, A. Kawaguchi, S. Kohjiya, and M. Cakmak, *Polymer*, **36**, 291 (1995).
- 20) B. Wunderlich and T. Arakawa, *J. Polym. Sci., Part. A*, **2**, 3697 (1964).
- 21) D. C. Bassett and B. Turner, *Nature Phys. Sci.*, **240**, 146 (1972).
- 22) T. Asahi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 75 (1984).
- 23) M. Hikosaka, K. Tsukijima, S. Rastogi, and A. Keller, *Polymer*, **33**, 2502 (1992).
- 24) S. Rastogi, L. Kurelec, and P. J. Lemstra, *Macromolecules*, **31**, 5022 (1998).
- 25) L. Kurelec, S. Rastogi, R. J. Meier, and P. J. Lemstra, *Macromolecules*, **33**, 5593 (2000).
- 26) K. Kuwabara and F. Horii, *Macromolecules*, **32**, 5600 (1999).
- 27) C. W. M. Bastiaansen, H. E. H. Meyer, and P. J. Lemstra, *Polymer*, **31**, 1435 (1990).
- 28) P. J. Barham and D. M. Sadler, *Polymer*, **32**, 393 (1991).
- 29) S. Rastogi, D. R. Lippits, G. W. M. Peters, R. Graf, Y. Yao, and H. W. Spiess, *Nat. Mater.*, **4**, 635 (2005).
- 30) A. J. Pennings, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **59**, 55 (1977).
- 31) N. A. J. M. Van Aerle and P. J. Lemstra, *Makromol. Chem.*, **189**, 1253 (1988).

- 32) Z. Bashir and A. Keller, *Colloid Polym. Sci.*, **267**, 116 (1989).
 33) A. Koyama, T. Yamamoto, K. Fukao, and Y. Miyamoto, *Phys. Rev., E*, **65**, 05081 (2002).
 34) M. Al-Hussein, G. R. Davies, and I. M. Ward, *Polymer*, **42**, 3679 (2002).
 35) D. Kawakami, S. Ran, C. Bugar, B. Fu, I. Sics, B. Chu, and B. S. Hsiao, *Macromolecules*, **36**, 9275 (2003).

[Comprehensive Papers]

Structural and Property Development for Conventional Polymers Utilizing Molecular Anisotropy and Entanglement Characteristics

Hiroki UEHARA ^{*1}

^{*1}*Department of Chemistry and Chemical Biology, Gunma University (1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu 376-8515, Japan)*

Polymeric materials give different morphologies, depending on the processing conditions, even with the same molecular architectures. If such morphological formation becomes fully controllable, the ultimate properties of molecular chains can be achieved in the bulk state. Therefore, the varieties in structure and properties are expectable even for conventional polymers having the simple chemical structure. Molecular anisotropy and entanglement, which a priori originate from their chain architectures, are key factors for structural and property development mechanisms on processing. Recent methodological improvement reveals the changes in such molecular characteristics during processing. In this research, the melt-drawing technique is applied to induce the molecular anisotropy by disentanglement formation. Also, *in-situ* structural analyses during such melt-drawing processes and their industrial applications are discussed.

KEY WORDS Structure and Property / Anisotropy / Entanglement / Polyethylene / Melt-Drawing / *in-situ* Measurement /

(Received May 9, 2007: Accepted June 5, 2007)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **64**(8), 525—538 (2007)]