紡糸・フィルム成形

伊 藤 浩 志*

1. はじめに

繊維・フィルムに関しては、毎年膨大な特許申請や研究報告が行われている。Elsevier Engineering Information 社が提供する工学系の総合検索ツール、Engineering Village 2 のデータベース Compendex を用いて、プラスチック(ポリマー)と繊維やフィルムのキーワードを用いて、報告された論文を調べてみると、2003 年から 2004 年にかけて、高分子フィルム(Film)に関しては 1140 件、繊維(Fiber)に関しては 597 件の報告がなされている。これらの報告を全て網羅的に解説することは不可能であるため、さらに構造物性のキーワードによる絞込みを行った。結果的にも、いまだ数多くの報告がなされており、本稿では筆者の興味があった、繊維・フィルムの構造・物性に関する研究報告について紹介する。執筆者らの主張にもとづいて、可能な限り紹介するが、詳細については直接文献を参照されたい。

2. 繊維

本稿では、近年注目されている、エレクトロスピンニングに関する報告、新規材料を用いた研究、ポリマーブレンドや芯鞘型複合紡糸に代表される 2 種類の材料を用いた複合繊維、オンライン計測、レーザーなどによる外場加熱、などについて報告する。

2.1 エレクトロスピンニング(エレクトロスプレー)

最近注目されている紡糸技術として、特にナノスケールの繊維を形成する技術として、高電場下でのエレクトロスピンニング法またはエレクトロスプレー法が挙げられる。これらに関する研究報告は盛んに行われており、特にエレクトロスプレーの総説については、山形らの報告¹⁾を、また多くの研究者のレビュー報告がある^{2),3)}。ご興味があれば参照されることを勧める。エレクトロスピンニング法の最近の研究は、最終的な製品の応用を視野に入れた生分解性ポリマーを用いた報告^{4)~6)}、厳密な制御技術や得られた繊維の構造に関するものが主である^{7),8)}。

Zeng らは、ポリ乳酸(PLA)およびポリカプロラクトン(PCL)を用い、エレクトロスピンニング法によって超極細繊維を作製した⁴⁾。得られた繊維の紡糸過程およびモル

フォロジーに及ぼす加工要因について、溶液組成、毛細管の直径、雰囲気の状態および静電界の影響などについて検討している。さらに、溶液の表面張力と可紡性などについても検討した。適切な加工条件を設定することで、マイクロメーター以下の緻密な直径分布を備えた PLA および PCL ファイバーが作製されている⁴⁾。

一方、Dersch らは、ナノスケールの繊維構造に対して、PLA およびポリアミド(PA)6 のナノ繊維の内部構造を詳細に解析した⁵⁾。ナノ繊維は結晶化しているが、通常の溶融紡糸により得られた繊維と比べてもある程度高い結晶化度を示している。ポリアミド6 繊維の高温熱処理は、無秩序な γ 晶から、より高い配向の α 晶への転移が起こり、また、この挙動は溶融紡糸繊維の特徴に一致した。繊維軸に沿った結晶配向は非常に不均一であることも示した。

Fridrikh らは、エレクトロスピンニング法における繊維径を制御するために、数値解析からのアプローチを行い、攪拌不安定な電場に適用可能な荷電流体の噴出モデルを示している⁷⁾。このモデルにおいては、表面張力および表面電荷反発作用による応力間のバランス、流量、電流および流体の表面張力などの情報をもとに、紡糸口から巻取位置での噴流直径を予測することができる。

Drew らは、高粘度溶液やその溶液にフィラーなどを添加したポリマー溶液を用いて、エレクトロスピンニングされた繊維のモルフォロジーについて調べている⁸⁾。高分子鎖の絡み合いが生じる、臨界濃度以上の高い高分子濃縮液では、二酸化チタンやフィラーを用いて、最適な粘性に改善することで、エレクトロスピンニングが可能となることを示唆し、少量の添加剤により、通常の低粘度溶液を用いた繊維では得られない高い表面積を有する繊維構造を作製することが可能であることを示唆した。

2.2 ポリマーコンポジット・ブレンドの溶融紡糸

現在、カーボンナノチューブ(CNT)を強化材とした複合材料に関する報告は盛んに行われている。繊維についても同様であり、PA 12 をマトリクスとして、CNT を分散させた繊維を作製している⁹⁾。X 線回折と示差走査熱量計を使用して、ポリマーおよびナノフィラーの配向度およびポリマーマトリクスのモルフォロジーを評価している。CNT は、徐冷下では表面効果として効率的な結晶核剤の役割を示すが、機械的特性に代表されるフィラーの効果および充填率によるポリマーモルフォロジーの著しい変化は、本実験の溶融紡糸の条件下では観察されなかった。ナノコンポジット繊維の剛性については、単純な混合則により検

* Ito, Hiroshi
東京工業大学大学院 有機・高分子物質専攻
東京都目黒区大岡山 2-12-1 (〒152-8552)
2004.5.28 受理

討も行っており、単純に繊維の弾性率が一般の複合材料と比較して高い値を示すことから容易に推察できることではあるが、CNT 複合材料と比較して、CNT 強化繊維は高い弾性率を示すことを明らかにした。

Pavlikova らは、マレイン酸変性ポリプロピレン (PP) をマトリクスにクレイを溶融混練したナノコンポジット材料の溶融紡糸を行い、その構造と物性を評価している¹⁰⁾。繊維軸方向にナノ層状シートは配向しており、強度は延伸倍率の増加にともなって増加している。またその強度増加率は未充填の PP に比べても高い値を示した。

繊維の構造形成機構は、複合化のみならず、材料のブレンドや共重合化によっても大きく変化する。それらの構造形成機構を明らかにすることは、新規繊維材料の創製においても非常に重要な知見となる。

Kim らは、液晶ポリマー (TLCP) とポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN) などのポリマーブレンドを用いて、溶融紡糸を行い、得られた繊維の構造と物性を評価している^{11)~13)}。PEN/PET/LCP ブレンド繊維においては、高アスペクト比の LCP のフィブリルが強化繊維として繊維内部に存在し、その後の熱処理によって、より秩序高い結晶構造が形成され、引張強度も著しく改善された。繊維の複屈折および密度は紡糸速度の上昇にともない増加するとともに、微結晶サイズも増加することなどを示している¹³⁾。

エチレングリコール (EG) の代わりに、モル濃度を変化させた 2-メチル-1,3 プロパンジオール (MPDiol) を用いて合成されたポリエチレンテレフタレート (PET) 共重合体の溶融紡糸を行い、繊維の構造および物性について研究がなされた¹⁴⁾。比較的低速 (0.6 および 1.2 km/min) で作製された繊維については熱処理延伸も行っている。25 mol%MPDiol を含有する共重合体巻取繊維は、結晶化せず非晶状態を示した。しかし、他の巻取繊維は全ての紡糸速度 (<6 km/min) 条件で結晶化が生じた。PET ホモポリマーと比較して、MPDiol を増加することは、可紡性を向上させるが、到達結晶化度は低下させる。また、分子配向度も結晶化度と同様に低下させ、収縮率は MPDiol 含量の増加とともに減少した。破断強度は MPDiol の増加とともに僅かに減少したが、破断伸びにはあまり影響がなかった。低速で得られた共重合体繊維は容易に熱延伸されるが、その高配向共重合繊維は同様に処理されたホモ PET 繊維と比べて、僅かではあるが低複屈折、低結晶化度および低い強度を示すことが分かった。

Yoshimura らは、PET/ポリメチルメタクリレート (PMMA) ブレンド繊維、PET/PMMA 芯鞘型溶融紡糸を行い、繊維の構造と物性を評価している^{15), 16)}。PET 成分の構造について着目すると、芯鞘型繊維の複屈折が最も低い値を示した。T_g が PET よりも高い PMMA は PET よりも高温 (より上流にて) で固化することが考えられる。分子配向の促進は PET と PMMA の界面でも生成されることが考えられる。この議論はブレンド繊維の形成機構に当てはまることができると考えられる。ブレンド繊維は芯鞘型繊維と比較して、著しく大きな界面エリアを有するため、界面抵抗力による PET 成分の複屈折の増加も考えられる。本報告では、PET の中で分散した PMMA のより大きな

粒子は伸長効果 (つまり界面抵抗力) に支援され、ブレンド繊維の PET の分子配向が形成されると結論づけている¹⁶⁾。

Wang らによる PP とエチレンビニルアルコール (EVA) ブレンド繊維の構造と物性¹⁷⁾、Beyreuther らによる反応 2 軸押出装置を用いた溶融紡糸で、エチレンオクテン (EO) 共重合体繊維、さらにその共重合体と PBT もしくはポリエステルエラストマー (PEE) とのブレンド繊維の作製¹⁸⁾ など非常に興味深い報告である。

一方、芯鞘型複合繊維を用いた不織布製造プロセスであるメルトブロー (MB) 過程での構造形成機構の報告¹⁹⁾では、PP/PET を試料に、メルトブロー過程の温度および伸長粘度プロフィールを、高速溶融紡糸の基本的な理論を用いて数値解析を行った。MB における繊維温度の変化は、MB のダイから 2 インチ以内で劇的に減少し、伸長粘度も同様に上昇する。PP 繊維は PET 繊維より細化が速く生じ、そして複合繊維の細化は PP と PET のその間の中間的な細化領域で生じることが明らかになった。

筆者らのグループは、シンジオタクチックポリスチレン (sPS) /アタクチックポリスチレン (aPS) を用いて芯鞘型複合紡糸を行い、構造形成について調べている²⁰⁾。各々の成分の可紡性は、sPS で最大巻取速度 5 km/min、aPS では 4 km/min と低いが、芯鞘型複合紡糸においては相乗効果により、最大 9 km/min と可紡性が向上することを示した。低巻取速度では、sPS は結晶化せず、非晶状態を示し、巻取速度が 6 km/min を超えると結晶化が開始した。巻取速度の増加にともない、力学特性も向上し、9 km/min における sPS 成分の弾性率を算出した結果、10 GPa と非常に高い値を示すことが示唆された。

2.3 溶融紡糸過程でのオンライン計測

繊維形成機構をより詳細に理解するため、紡糸過程での様々なオンライン計測が行われている。代表的なものには、シンクロトロン放射光を用いて、短時間での広角 X 線回折 (WAXD) や小角散乱 (SAXS) 測定が挙げられる。poly-p-phenylene benzobisoxazole (PBO) ファイバーの紡糸過程、凝固および熱処理過程の様々な段階における構造形成を評価した報告²¹⁾ や PE での構造形成の報告²²⁾ もある。

紡糸線の張力を非接触で測定することを目的とし、Brunig らは紡糸口と巻取位置の関係を示す紡糸線を斜めにする、つまり巻取装置の位置を紡糸口直下ではなく横にずらすことで、紡糸線の弛み具合 (曲率) と速度プロフィールを測定することで張力の算出を試みた²³⁾。PEEK の溶融紡糸を吐出量および紡糸速度を変化させて解析を行っている。

2.4 溶融紡糸過程でのレーザー加熱延伸

Suzuki らは、熱処理過程で炭酸ガスレーザーを照射することにより、PET のマイクロスケールの直径を有する繊維を作製している²⁴⁾。熱処理繊維は、ゾーン延伸およびゾーン熱処理によって作製され、ゾーン熱処理とレーザー照射により得られたマイクロ繊維は 1.5 μm の直径を有し、複屈折 173×10^{-3} 、弾性率で 17.6 GPa、強度 1.0 GPa を示した。直径変化から推定される延伸倍率は 9165 倍と非常に高い値である。

一方 Okumura らは、炭酸ガスレーザーを用いて連続延伸プロセスでの PET 繊維の加熱を行い、延伸過程での

ネック点の固定化に着目している²⁵⁾。高速ビデオカメラで繊維の変形挙動を観察し、直径変化からひずみ速度の算出も行っている。同時に延伸張力を測定し、延伸繊維の伸長粘度挙動の算出を行っている。

2.5 その他

Yoshihara らは、ハードおよびソフトセグメントを有するポリウレタン尿素 (SPUU) 繊維の物性に対する乾式紡糸と後処理条件の影響を検討した²⁶⁾。同時に溶解キャストフィルムについても比較している。ハードセグメントの配向にもとづく複屈折の値は、乾式紡糸条件によって支配され、紡糸後のリラックス状態下での後処理においては、ほとんど変化しない。また弾性回復特性も複屈折の増加に伴い改善されないことを示した。

筆者らは、D 体分率の異なる PLA²⁷⁾ やラセミ化合物 PLA²⁸⁾ を用いて高速溶融紡糸を行い、その繊維構造と物性を評価している。D 体分率の異なる PLA 繊維の検討においては、低 D 体分率の PLA の可紡性は高く巻取速度 10 km/min を示した。複屈折は紡糸速度の増加に伴い高い値を示し、同じ速度で比較した場合、D 体分率の増加に伴い複屈折は低い値を示した。また WAXD や DSC 測定などを通して、結晶構造や結晶化挙動を評価するとともに、10 km/min で得られた繊維は弾性率 5.9 GPa、強度 570 MPa と高い機械的特性を示すことを明らかにしている。

ラセミ化合物 PLA の高速溶融紡糸においては、配向結晶化は紡糸線の細化曲線にネック状変形が現れた 4 km/min 以上で確認され、巻取速度の増加に伴いラセミ晶の結晶反射強度が相対的に強くなった²⁸⁾。さらに低吐出量・低紡糸温度にともない高速域におけるラセミ晶の結晶反射が明瞭になった。ネック状変形にともなう固化点の位置は巻取速度の増加および吐出量・紡糸温度の低下に伴い紡糸口側にシフトしたことから、より上流の高温で配向結晶化が起り、ラセミ晶の形成が促進されと考えられる。熱処理した 6 km/min の繊維の場合、高配向であるラセミ晶の反射が確認され、また高配向の α 晶の反射が混在していることが分かり、熱処理された繊維は高い力学的特性と熱安定性を示した。

Schmak らも同様に PLA に着目し、D 体分率および立体的規則性の異なる 5 種類の PLA を用いて、高速溶融紡糸を行っている²⁹⁾。分子量が比較的高く (M_v : 405000~410000 g/mol)、分子量分布も 2.4~2.6 と狭い D 体分率 1~5% の繊維は、30% の破断伸度、強度 300 MPa および弾性率 6 GPa 程度の高い値を示した。

Penning らは溶融紡糸・延伸により得られた PA 6 繊維の分子鎖の絡み合いについて、ネットワーク延伸比という概念を取入れて評価している³⁰⁾。ネットワーク延伸比とは、分子鎖の絡み合い状態の目安で、絡み合っている分子鎖がどの程度伸長されているかを示す指標である。今まで、ネットワーク延伸比の概念を適用し、PET 繊維やフィルムの絡み合い分子鎖の評価を行ってきた報告が数多くある。本報告では PA 6 繊維のネットワーク延伸比を検討し、また同時にオンライン複屈折測定、WAXD および固体 NMR によって PA 6 繊維の分子鎖の絡み合いを評価している。紡糸線上では、ゴム状変形のアフィン変形が観察され、このゴム状態のネットワーク変形挙動は非晶鎖の変形に帰属

されるなど、非常に興味深い報告である。

3. フィルム

本稿では、ポリマーフィルムに関する、特にフィルム成形と延伸、その構造・物性について報告されたものを広く紹介する。ほとんどの論文が加工・構造・物性について系統的に調べているが、成形に主眼をおいた報告、ブレンドまたは共重合体など新規材料開発に主眼をおくもの、構造形成機構に着目したもの、などに大別して報告する。

3.1 フィルムブロー成形

Takashige らは、PA 6 のダブルバブルチューブラーフィルム過程のスケールアップ則の適用について検討を行っている³¹⁾。研究用のパイロットプラントと実際の製造プロセスでの成形性を比較し、スケールアップ則を適用しながら、得られたフィルムの複屈折や結晶構造を解析した。両プラントの実験結果から、同程度の延伸応力であれば、成形安定性も同程度であることが示された。つまり、著者らが提案しているスケールアップ則を利用すれば、パイロットプラントの実験から得られたデータをもとに、実際の製造プロセスの安定性やフィルム物性が予想可能であることを示唆している。

フィルムの成形安定性においては、ポリマーの材料特性、レオロジー特性、構造形成機構、加工条件における伝熱挙動など、様々な要因が挙げられる。Benkreira らは、二軸延伸 PP フィルム (BOPP) のダブルバブルフィルム製造における輻射伝熱の実験および理論解析を行った³²⁾。実験により得られた熱伝達係数とバブル周辺の空気温度からバブル内部の温度を予測している。しかし、ある限られた条件での実験であるため、幅広いプロセスにおいては適用可能かどうかは不明である。Fang らは、レオロジー特性と加工性の関係を明らかにする目的³³⁾で、異なる PE を用いて、せん断粘度、一軸伸長粘度および二軸伸長粘度を測定するとともに、実際の成形過程でのひずみ速度および応力変化との関係を調べている。貯蔵弾性率が高い弾性的な材料では、より良い成形安定性を示すこと、また高い伸長粘度特性が安定性を向上することを示唆した。

メタロセン触媒で合成された PE のブローフィルムの加工性、そのフィルムの構造、物性について報告がなされている^{34)~36)}。Kim らは、メタロセンおよびチグラーナッタ触媒ポリエチレン (PE) を用いて、フィルムブロー成形におけるバブル不安定性を検討している³⁴⁾。長連鎖分岐 (LCB) のレベルおよび PE の分子量分布 (MWD) を変化させ、バブル不安定性に対するそれらの影響を系統的に調べた結果、LDPE が最も良い成形安定性を示すことから、強いひずみ硬化を示す材料が、より広いプロセスウィンドウを示すことを明らかとした。また、分岐メタロセン PE が、広い MWD を備えた PE よりも良いバブル安定性を示すことも示された。つまり、成形安定性においては、ポリマーにおける LCB の存在が MWD よりも、重要な役割を果たすことを明示している。

Guichon らは、3 種類の LDPE について、ブローフィルムの加工特性と機械的特性に対する分子構造の影響について調べている³⁵⁾。ラジカル重合によって合成された高压重合の LDPE (HP-LDPE)、低压チグラーナッタ触媒によ

る LLDPE (ZN-LLDPE) およびメタロセン触媒による LLDPE (M-LLDPE) を用いて、フィルムブロー成形 (巻取比 (DR) 12 倍およびブローアップ比 (BUR) 2.5) を行った。フィルムのき裂伝ば耐性および強度は、M-LLDPE、ZN-LLDPE、HP-LDPE の順に減少した。分子配向については、逆に HP-LDPE で異方性が高く、M-LLDPE においてはほぼ等方性を示した。また、M-LLDPE は低い収縮率も示した。筆者らは加工過程における分子鎖の緩和と分子配向、結晶化の発現機構などを総合的に議論しており、非常に興味深い報告である。

一方、通常の PE に関する報告も数多く行われている。異なる分子量および分子量分布の高密度ポリエチレン (HDPE) ブローフィルムについて、フロストライン高さ (FLH) を変化させて作製されたブローフィルムのモルフォロジーおよび機械的特性について検討がなされた³⁷⁾。FLH および横方向 (TD) への膨張時間の変化によって、結晶ラメラは縦延伸方向 (MD) に垂直および平行の両方へ積み重ねるようなモルフォロジーを示した。FLH の増加につれて、MD 方向に積み重なったラメラの比率が増加している。この要因は、溶融緩和挙動が関係すると考察している。フィルムのモルフォロジーは機械的特性と密接に関係し、引張強度は MD 方向に増加し、FLH の上昇にともない、TD 方向においては減少していく傾向も示した。

異なるドローダウン比 (DDR) の LDPE、LLDPE および HDPE のブローフィルムについて、フィルムの結晶組織と異方性の関係を顕微鏡および赤外二色比で評価した³⁸⁾。結晶構造において、中間的な DDR の HDPE フィルムでは層状にねじれない状態で核形成されたモルフォロジーを示し、LDPE では棒状結晶を、高い DDR では、ねじられたラメラを持った核が形成された。一方 LLDPE では球晶状の構造がすべての加工条件で観察された。これは配向結晶化と分子鎖の緩和挙動に密接に関係している。

3.2 ポリマーブレンド、共重合体、生分解性ポリマーフィルムなどの構造・物性

超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) および低分子量ポリエチレン (LMWPE) ブレンドのゲルフィルムの、超延伸特性および変形機構に対する延伸温度および延伸速度の影響が報告された^{39), 40)}。UHMWPE/LMWPE フィルム試験片が最大延伸比を示す最適温度は、延伸速度の増大にともない上昇した。臨界延伸比は試料を調整した温度にも依存し、延伸温度を一定とした場合、調整温度の低下によって臨界延伸倍率は増加した。見掛けの伸長粘度の温度依存性から異なる活性化エネルギーを示すことも明らかになり、フィルムの DMA 解析により、95~115℃ という高い α 転移ピークを示した。延伸温度 95℃、調整温度 0℃ で作製されたフィルムの臨界延伸倍率は、488 倍となり、95℃ で調整されたフィルムに比べて 50% ほど上昇することを明らかにした。

Kaito らはポリフェニレンオキサイド (PPO) とポリスチレン (iPS や sPS) のブレンドフィルムを作製し、ブレンドフィルムの延伸と結晶化挙動と分子配向状態について詳細に検討している^{41), 42)}。ここでは、iPS/PPO の溶融急冷ブレンドフィルムを延伸し、熱処理下での結晶化の様子を WAXD と FTIR で解析した⁴¹⁾。iPS および iPS/PPO (=7

/3)ブレンド延伸熱処理フィルムは、WAXD の結果、フィルム内に iPS の高配向結晶の存在を示した。延伸熱処理フィルムの偏光 FTIR スペクトルによって、iPS の配向はらせん構造を示し、配向結晶化中に保持されている。さらに熱処理によって、PPO と iPS のアモルファス鎖の分子配向が著しく緩和することが分かった。sPS および PPO 相溶性ブレンド (sPS/PPO=10/0 to 5/5) の高配向フィルムの構造と力学特性について前述同様、WAXD および偏光 FTIR を用いて配向フィルムの中間相および分子配向について調べた⁴²⁾。その結果、sPS および sPS/PPO ブレンド非晶フィルムで、延伸倍率 3 以上では配向中間相が生じた。同じ延伸倍率では、PPO 成分の増加にともない中間層は減少し、中間相の配向係数は組成や延伸比に関係なく 0.95~0.99 と高い値を示す。sPS/PPO=7/3 の場合、sPS 単体の強度と比較して、延伸方向と垂直方向の強度は改善され、延伸方向の極限強度と同様な値を示した。

Chapleau らは、メタロセン・ポリオレフィン共重合体 (mPE) で修飾された PET のマイクロ力学特性を、走査電子顕微鏡 (SEM) の真空チャンバー中で引張試験を行い、力学特性とモルフォロジーを同時に調べている⁴³⁾。フィルムの作製は一軸押出機を用いて、PET をマトリクスとし、5 wt% の mPE をブレンドしながら押出を行い、最終的に 200~500 μm のフィルムを作製した。得られたフィルムの一軸変形過程でのフィルム表面観察とともに、マトリクスの降伏挙動を明らかにした。変形の初期段階では、粒子はマトリクスとともに変形する。変形が大きくなると、粒子の内部の空洞現象が生じ、粒子とマトリクス界面でのフィブリル化が観察された。

生分解性フィルムの構造と物性に関しては、Iwata らは、超高分子量 poly ([R]-3-hydroxybutyrate) (P (3 HB)) の二段階延伸を行い、高強度の一軸延伸フィルムを作製している⁴⁴⁾。分子鎖の配向およびシシカバ構造中の層状結晶のフィンガージョイント構造によって力学特性を向上させる目的で、熱処理前に室温で二段階延伸を行った。その結果、延伸倍率の増加にともない、強度は向上し、最終的に 400 MPa まで達成し、この強度は 2 ヶ月ほど維持されると報告している。また、poly ([R]-3-hydroxybutyrate-co- [R]-3-hydroxyhexanoate) (P (3 HB-co-3 HH)) (5/12 mol%) の共重合体フィルムを作製し、その構造と物性も詳細に調べている⁴⁵⁾。二段階延伸によって、最終的には弾性率 1.5 GPa、強度 140 MPa の機械的特性を示し、また結晶化度は 65% 程度を示した。

他ポリマーの構造、物性に関しては、Srinivas らは、メタロセン低密度ポリエチレン (mLLDPE) のキャストフィルムを、逐次二軸延伸することで超配向フィルムを作製した⁴⁶⁾。キャストフィルムは低複屈折でほぼ等方性を示し、延伸過程で、第一降伏によって適度に配向が生じる。その後、制御された条件でボイドの形成と白化、微細結晶構造を示した。驚いたことに、フィルムは浸透性が悪く、高いバリア性を示し、PVDC とほぼ同等であった。ガス透過性について検討した結果、透過性の減少は、斑のある結晶モルフォロジーに起因するねじれと結晶化度の増加によるものであると考察している。

Nakamura らは、 β 晶から成る配向 PVDF フィルムを

作製し、その構造と物性を調べている⁴⁷⁾。β 晶配向 PVDF フィルムは、融解温度の近くのゲルフィルムの固相共押出 (SC)、または溶融急冷フィルムの冷延伸 (TD) によって作製された。これらのフィルムは、一定荷重もしくは固定長で、75~190℃ と融点以下または以上で熱処理が行われた。固定試料長で熱処理した場合、非晶鎖の緩和のためにヤング率は著しく減少した。対照的に、一定荷重下での熱処理後の弾性率は、SC においては初期の 10.5 GPa から 14.3 GPa へ、TD においては 3.3 GPa~4.8 GPa へと増加した。これは、結晶および非晶両方の分子鎖の配向が改善されたことによる。初期張力 200 MPa の一定荷重下、190℃ で熱処理した SC においては、高度な結晶配向 0.998 および弾性率 14.3 GPa を示した。この値は、これまで報告されている PVDF の最高値であった。

Koike らは、一軸延伸過程での PP のモルフォロジー形成を、AFM 観察によって検討した⁴⁸⁾。低いアイソタクチックインデックス (43) を有する PP フィルムは、クロスハッチラメラを示し、変形の初期段階では、最初に結晶の薄片が壊れていき、次にマイクロフィブリルが現われ始める。変形が進むとともに、シシカバブ構造から、シシの長さに沿って横に成長したラメラの希薄な集団を有する小繊維状超微細構造へ変形した。マイクロフィブリルの長さやその形態などについても詳細に評価し、非常に興味深い報告である。

3.3 フィルム延伸および成形におけるオンライン構造計測

Akron 大学 Cakmak らは、継続的にフィルム延伸過程での複屈折計測を行っている^{49)~51)}。PEN⁴⁹⁾、PLA⁵⁰⁾、PP⁵¹⁾ の一軸延伸過程でのネック変形、ひずみ硬化挙動を調べるとともに、応力と複屈折の実時間計測を行っている。PP 一軸延伸過程でのオンライン複屈折計測の結果⁵¹⁾、低いひずみでは、フィルムの複屈折は保持過程つまり熱処理過程で著しく増加し続けることが分かった。これらの複屈折の時間変化は延伸速度、延伸温度の減少およびトータルのひずみ量の増加にしたがって、減少することが観察された。ひずみ速度の増大はラメラ結晶の崩壊を生じさせることも明らかとした。

前述の紡糸過程での構造形成の解析同様、シンクロトロン放射光を用いて誘起結晶化挙動の検討は数多く行われ、Sakurai らによって PP の延伸過程での構造形成⁵²⁾や Toki らによる、熱可塑性エラストマーの一軸延伸過程での構造形成⁵³⁾なども検討されている。

Toki らは、エチレンポリプロピレン (EP) ベースの熱可塑性エラストマーの一軸延伸を行い、延伸過程での結晶化挙動をシンクロトロン放射光によって評価した結果⁵³⁾、延伸初期では結晶ラメラは延伸方向に沿って配向しており、その後溶融プロセスと変化する。ひずみ 1.0 以上では新たな結晶化が生じ、結晶化と同時に延伸応力が増加する。応力緩和過程の構造変化では、一部は融解し、一部は結晶として残ることなど詳細に検討している。

実際のフィルムブロー成形においても分子配向挙動を、レーザーラマン分光法を用いて評価した研究⁵⁴⁾、レーザー光を用いて複屈折計測を行った研究⁵⁵⁾なども報告されている。筆者らのグループは、これまで報告してきたレーザー

光、数枚の偏光板および回転する偏光板を用いた光学遅延装置を用いて、PP フィルムブロー過程での分子配向形成機構を調べている⁵⁵⁾。DR が高くなると最終的な複屈折も高くなり、全ての条件でフロストライン付近において急激な複屈折の増加を示す。フロストライン以降でバブル径が一定を示した後でも、複屈折は僅かに増加していくことが示唆された。また、比較的 DR が高い成形条件では、フロストライン付近で急激な複屈折増加、さらにこの付近では分子鎖は面配向を示し、その後一軸配向性を示すことなどを明らかとしている。

参 考 文 献

- 1) 山形豊, 松本英俊: 高分子, **52**(11), 829 (2003)
- 2) Sundaray, B., Subramanian, V., Natarajan, T. S., Xiang, R. Z., Chang, C. C. and Fann, W. S.: *Appl. Phys. Letters*, **84**(7), 1222 (2004)
- 3) Frenot, A. and Chronakis, I. S.: *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **8**(1-2), 64 (2003)
- 4) Zeng, J., Chen, X., Xu, X., Liang, Q., Bian, X., Yang, L. and Jing, X.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**(4), 1085 (2003)
- 5) Dersch, R., Liu, T., Schaper, A. K., Greiner, A. and Wendorff, J. H.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **41**(4), 545 (2003)
- 6) Yoshimoto, H., Shin, Y. M., Terai, H. and Vacanti, J. P.: *Biomaterials*, **24**(12), 2077 (2003)
- 7) Fridrikh, Sergey V., Yu, Jian H., Brenner, Michael P. and Rutledge, Gregory C.: *Physical Review Letters*, **90**(14), 144502/1-144502/4 (2003)
- 8) Drew, C., Wang, X., Samuelson, Lynne, A. and Kumar, J.: *J. Macro. Sci., - Pure and Appl. Chem.*, **40 A**(12), 1415 (2003)
- 9) Sandler, J. K. W., Pegel, S., Cadek, M., Gojny, F., Van Es, M., Lohmar, J., Blau, W. J., Schulte, K., Windle, A. H. and Shaffer, M. S. P.: *Polymer*, **45**(6), 2001 (2004)
- 10) Pavlikova, S., Thomann, R.: Reichert, P.: Mulhaupt, R., Marcincin, A. and Borsig, E.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**(3), 604 (2003)
- 11) Kim, J. Y., Seo, E. S. and Kim, S. H.: *ANTEC, Conference Proceedings*, **3**, 3692 (2003)
- 12) Lee, S. G. and Kim, S. H.: *Polymer International*, **52**(5), 698 (2003)
- 13) Kim, J. Y., Kim, S. H. and Kikutani, T.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **42**(3), 395 (2004)
- 14) Suh, J., Schwartz, Steven A. and Spruiell, J. E.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**(11), 2598 (2003)
- 15) Yoshimura, M., Iohara, K., Nagai, H., Takahashi, T. and Koyama, K.: *J. Macro. Sci., Phys.*, **42 B**(1), 189 (2003)
- 16) Yoshimura, M., Iohara, K., Nagai, H., Takahashi, T. and Koyama, K.: *J. Macromo. Sci. - Phys.*, **42 B**(2), 325 (2003)
- 17) Wang, B. and Zhao, J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**(7), 1970 (2003)
- 18) Beyreuther, R., Tandler, B., Vogel, R. and Hoffmann,

- M.: *Intern. Polym. Process.*, **XVIII**(1), 74 (2003)
- 19) Zhao, R. and Wadsworth, L. C.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **89** (4), 1145 (2003)
 - 20) Hada, Y., Ito, H., Kikutani, T. and Shikuma, H.: *Proc. 8 th Jpn. Int. SAMPE Symp.*, 325 (2003)
 - 21) Burger, C., Ran, S., Fang, D., Cookson, D., Yabuki, K., Teramoto, Y., Cuniff, Philip M., Viccaro, P. J., Hsiao, B. S. and Chu, B.: *Macromolecular Symposia*, 195, 297 (2003)
 - 22) Murase, H., Sakamoto, G., Ohta, Y., Kotera, M. and Nakamae, K.: *Proc. 8 th Jpn. Int. SAMPE Symp.*, 369 (2003)
 - 23) Brunig, H. and Tandler, B.: *Intern. Polym. Process.*, **XVIII**(1), 41 (2003)
 - 24) Suzuki, A. and Mochizuki, N.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **90** (7), 1955 (2003)
 - 25) Okumura, W., Kanegae, T., Ohkoshi, Y., Gotoh, Y. and Nagura, M.: *Intern. Polym. Process.*, **XVIII**(1), 46 (2003)
 - 26) Yoshihara, N., Ishihara, H., Yamada, T.: *J. Polym. Eng.*, **23**(4), 259 (2003)
 - 27) Takasaki, M., Ito, H., Kikutani, T.: *J. Macro. Sci. - Phys.*, **42 B**(1), 57 (2003)
 - 28) Takasaki, M., Ito, H., Kikutani, T.: *J. Macro. Sci. - Phys.*, **42**(3-4) 403 (2003)
 - 29) Schmack, G., Tandler, B., Optiz, G., Vogel, R., Komber, H., Haussler, L., Voigt, D., Weinmann, S., Heinemann, M., Fritz, H. -G.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**(2), 800 (2004)
 - 30) Penning, J. P., Van Ruiten, J., Brouwer, R. and Gabrielse, W.: *Polymer*, **44**(19), 5869 (2003)
 - 31) Takashige, M., Kanai, T. and Yamada, T.: *Intern. Polym. Process.*, **XVIII**(4), 368 (2003)
 - 32) Benkreira, H. and Talford, M. C.: *Intern. Polym. Process.*, **XVIII**(2), 179 (2003)
 - 33) Fang, Y., Carreau, P. J. and Lafleur, P. G.: *Polym. Eng. Sci.*, **43**(7), 1391 (2003)
 - 34) Kim, S., Lafleur, P. G., Sammut, P. and Michel, H. A.: *ANTEC 2003, Conference Proceedings*, **1**, 361 (2003)
 - 35) Guichon, O., Seguela, R., David, L. and Vigier, G.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **41**(4), 327 (2003)
 - 36) Johnston, A. D., McNally, G. M., Murphy, W. R., Billham, M. H. and Garrett, G.: *ANTEC 2003, Conference Proceedings*, **3**, 3236 (2003)
 - 37) Godshall, D., Wilkes, G., Krishnaswamy, R. K. and Sukhadia, A. M.: *Polymer*, **44**(18), 5397 (2003)
 - 38) Zhang, X. M., Elkoun, S., Ajji, A. and Huneault, M. A.: *Polymer*, **45**(1), 217 (2004)
 - 39) Yeh, J., Lin, Y. T. and Chen, K. N.: *J. Polym. Research*, **10**(1), 55 (2003)
 - 40) Yeh, J. T., Lin, Y. T. and Chen, K. N.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**(14), 3728 (2003)
 - 41) Dikshit, A. K. and Kaito, A.: *Polymer*, **44**(21), 6647 (2003)
 - 42) Dikshit, A. K. and Kaito, A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**(5), 2789 (2004)
 - 43) Chappleau, N. and Ajji, A.: *Polym. Eng. Sci.*, **43**(6), 1197 (2003)
 - 44) Aoyagi, Y., Doi, Y. and Iwata, T.: *Polym. Degradation Stability*, **79**(2), 209 (2003), *Polym. Degradation Stability*, **79**(2), 217 (2003)
 - 45) Fischer, J. J., Aoyagi, Y., Enoki, M., Doi, Y. and Iwata, T.: *Polym. Degradation Stability*, **83**(3), 453 (2004)
 - 46) Srinivas, S., Brant, P., Huang, Y. and Paul, D. R.: *Polym. Eng. Sci.*, **43**(4), 831 (2003)
 - 47) Nakamura, K., Sawai, D., Watanabe, Y., Taguchi, D., Takahashi, Y., Furukawa, T. and Kanamoto, T.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **41**(14), 1701 (2003)
 - 48) Koike, Y. and Cakmak, M.: *Macromolecules*, **37**(6), 2171 (2004)
 - 49) Martins, C. and Cakmak, M.: *ANTEC 2003, Conference Proceedings*, **2**, 1692 (2003)
 - 50) Mulligan, J. H., Cakmak, M.: *ANTEC 2003, Conference Proceedings*, **2**, 1588 (2003) & *ANTEC 2003, Conference Proceedings*, **2**, 1593 (2003)
 - 51) Koike, Y. and Cakmak, M.: *Polymer*, **44**(15), 4249 (2003)
 - 52) Sakurai, T., Kasahara, T., Yamaguchi, N., Tashiro, K. and Amemiya, Y.: *Proc. 8 th Jpn. Int. SAMPE Symp.*, 349 (2003)
 - 53) Toki, S., Liu, L. Z., Sics, I., Hsiao, B., Tsou, A. H. and Datta, S.: *Proc. 8 th Jpn. Int. SAMPE Symp.*, 341 (2003)
 - 54) Cherukupalli, S. S. and Ogale, A. A.: *Proc. 8 th Jpn. Int. SAMPE Symp.*, 345 (2003)
 - 55) Ito, H., Suzuki, K., Kikutani, T., Kang, H. K. and Kanai, T.: *Proc. 8 th Jpn. Int. SAMPE Symp.*, 365 (2003), *Conference Proc. of Adv. Polym., ICMAT 2003*, I-7-3, 1-13 (2003)