

## *In-situ* WAXD/SAXS 同時計測によるメタロセン系 超高分子量ポリエチレンの溶融延伸挙動解析

成	田	千	尋 <sup>*1</sup>
清	水	由	惟 <sup>*1</sup>
上	原	宏	樹 <sup>*1</sup>
山	延		健 <sup>*1</sup>
大	西	拓	也 <sup>*2</sup>
若	林	保	武 <sup>*2</sup>
稻	富		敬 <sup>*2</sup>
阿	部	成	彦 <sup>*2</sup>
増	永	啓	康 <sup>*3</sup>

### Evaluation of Melt-Drawing Behavior of Metallocene-Catalyzed Ultra-High Molecular Weight Polyethylene by *In-Situ* WAXD/SAXS Simultaneous Analysis

Chihiro NARITA  
Yui SHIMIZU  
Hiroki UEHARA  
Takeshi YAMANOBE  
Takuya OHNISHI  
Yasutake WAKABAYASHI  
Kei INATOMI  
Shigehiko ABE  
Hiroyasu MASUNAGA

Conventional ultra high molecular weight polyethylene (UHMW-PE) is polymerized with Ziegler catalyst, giving broad molecular weight distribution (MWD), but metallocene-catalyzed UHMW-PE with a narrow MWD has been recently developed. Desirable homogenization of structural and physical properties is expected for metallocene-catalyzed UHMW-PE due to its narrower MWD. However, the higher melt viscosity of metallocene-catalyzed UHMW-PE than Ziegler-catalyzed UHMW-PE gives different processability even with the same molecular weight.

In this work, the oriented crystallization behavior of metallocene-catalyzed UHMW-PE was examined by *in-situ* wide angle X-ray diffraction (WAXD) and small-angle X-ray scattering (SAXS) during melt-drawing. The comparison of the results for Ziegler-catalyzed UHMW-PE allows estimation of the influence of MWD on oriented crystallization.

---

\* 1 群馬大学大学院理工学府  
\* 2 高分子材料研究所  
\* 3 JASRI/SPring-8

## 1. 緒 言

超高分子量ポリエチレン (UHMW-PE) とは分子量が 100 万以上のポリエチレンのことを指し、その分子量の高さからエンジニアリングプラスチックとして優れた特性 (高強度、耐摩耗性 [1]、摺動性、自己潤滑性、耐衝撃性、耐薬品性) を有し、ヘルメット芯材、防弾チョッキ、人工関節、ベアリング、バッテリーセパレーター [2] などに使用されている。

これらの材料の高強度化には分子配向の導入が有効である。しかし、UHMW-PE は分子鎖絡み合いが多く生成することにより熔融粘度が極めて高くなるため加工性が悪く、押出成形や射出成形のような、分子量が 2 ~ 30 万程度の通常分子量ポリエチレンに用いられる加工法を適用することが難しい。そこで、UHMW-PE の分子鎖絡み合いを低減して、分子配向を導入する方法として、これまで、希薄溶液からの結晶成長法 [3] やゲル紡糸法 [4,5]、あるいはゲルフィルムの超延伸 [6] が検討されてきた。これらの技術により、UHMW-PE の繊維やフィルムが製造されている。例えば、UHMW-PE の高強度繊維の実生産に用いられているゲル紡糸法では、まず UHMW-PE 原料を 100 倍量のデカリン等の高沸点の有機溶媒に溶かし込み、希薄溶液を作った後に冷却しゲル状物を得る。これを糸状に押し出してアセトンなどで溶媒置換し、乾燥後、分子鎖絡み合いが再形成しないように固相状態 (融点以下) で引張延伸することで高強度繊維を製造している。この際に形成される伸びきり鎖結晶 (ECC) は強い機械的性質を示す。このゲル紡糸法を UHMW-PE のフィルム成形に適用した方法として、リチウムイオン電池用の多孔膜 (セパレーター) の製造法が挙げられる。この場合、前述のゲル状物をフィルム状に押出成形し、含浸溶媒を置換あるいは融点以下で延伸しながら揮発除去することによってフィルムを多孔化する。これら繊維やフィルムの製造方法では多量の有機溶媒を用いており、揮発除去する際に溶媒が大気中に拡散することによる環境への影響や作業員への健康被害が懸念されている。

一方、UHMW-PE が分子鎖の絡み合いを多く含むことを利用して、熔融状態で延伸を行うことで高強度化する方法として、熔融延伸法が開発されてきた [7-9]。この製造法では、分子鎖の絡み合いが応力伝達点として作用することを利用して分子配向を導入する。これにより、ゲル紡糸法と同様に優れた機械的特性を有する ECC が形成される。この熔融延伸法が優れている点は、ゲル紡糸法で必須の有機溶媒を一切用いて

いないことにある。その有用性は産業的にも認められ [10]、この方法を用いて UHMW-PE の高強度薄膜 [11] や多孔質膜 [12] が試作されている。

この熔融延伸フィルムは、ゲル紡糸繊維とは異なり、ECC のみで構成されているのではなく、低配向性の折りたたみ鎖結晶 (FCC) も含有している。この FCC は熔融延伸完了後、室温まで試料を冷却する際に結晶化する成分であり [13]、典型的なシシケバブ構造を発現する [14]。これに対して、ECC は延伸過程でのみ形成される成分である。したがって、熔融延伸後のフィルムを室温で測定する通常の静的 (*ex-situ*) 構造解析を行っても、ECC と FCC が混在してしまい、延伸過程の配向結晶化挙動のみを議論することは難しい。したがって、熔融延伸挙動を理解するためには、「その場 (*in-situ*) 計測」を行うことが必須となる。しかしながら、延伸のような成形加工過程では、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ためには計測システム上の工夫が必要である。群馬大学の研究グループでは、高輝度 X 線発生装置と高温延伸装置を組み合わせた *in-situ* 計測システムを独自に開発し、各高分子材料の一軸延伸および二軸延伸過程における構造変化のリアルタイム計測を行っている。

この *in-situ* 広角 X 線回折 (WAXD) 計測を UHMW-PE の熔融延伸に適用すると、PE の安定結晶型である斜方晶の他に、高温高压化での安定な結晶型である六方晶への一時通過型の配向結晶化が確認される [13]。この延伸過程での六方晶結晶化に及ぼす分子量の効果もすでに検討されており [15]、分子量が高いと分子鎖絡み合いが多く生成し、それに起因した応力伝達の影響を強く受けて非晶配向が容易に進行して、結果として六方晶結晶化する分子鎖の割合が多くなることがわかっている。

これら対象となる UHMW-PE は、通常、チーグラール系触媒を用いて合成され、重量平均分子量と数平均分子量の比 ( $M_w/M_n$ ) で表わされる分子量分布は 6 程度であるが、近年、 $M_w/M_n$  が 3 程度と狭い UHMW-PE がメタロセン系触媒を用いて合成されるようになった。前述したように、試料分子量が熔融延伸過程における配向結晶化挙動に大きな影響を及ぼすことを考えると、この分子量分布も熔融延伸挙動の支配因子の 1 つとなることが予想される。ここで、同じ重量平均分子量であれば、分子量分布が狭いメタロセン系 UHMW-PE の方が数平均分子量は高く、したがって、分子末端は少なくなるので優れた物性を示すことが期待されるものの、熔融粘度が高いため一般的には加工

性に劣るとされている。本研究で対象とする熔融延伸法は、この高い熔融粘度を利用して分子鎖を高度に配向させる方法であり、メタロセン系 UHMW-PE のこのような分子量特性が逆に強みとして生かされる可能性を秘めている。そこで、本研究では重量平均分子量が同一なメタロセン系 UHMW-PE とチーグラ系 UHMW-PE を熔融延伸し、その配向結晶化挙動を *in-situ* X 線計測によって定量的に比較した。

一方、ECC を直接的に測定するには、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定が適しているが、得られる強度が低く、多層ミラーを備えた高輝度 X 線発生装置を用いても、熔融延伸過程での構造変化を追跡するのは困難であった。そこで、自作の延伸装置を大型放射光施設 SPring-8 に持ち込み、放射光 X 線を用いて *in-situ* WAXD と SAXS の同時計測を行うことで、六方晶結晶化と ECC 形成との関係性を明らかにすることを試みた。

## 2. 実験

### [1] 試料

試料として、東ソー(株)社製の重量平均分子量 ( $M_w$ ) がいずれも  $3.5 \times 10^6$  で、数平均分子量 ( $M_n$ ) との比で表される分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が異なるチーグラ系 UHMW-PE ( $M_w/M_n = 6$ ) とメタロセン系 UHMW-PE ( $M_w/M_n = 3$ ) を用いた。

### [2] フィルム作製

加熱による試料の酸化分解を防ぐために、原料パウダーに試料重量に対して、0.5wt%の酸化防止剤(旭電化工業製 フェノール系酸化防止剤アデカスタブ MARK-AO50 および、リン酸系酸化防止剤アデカスタブ PEP-24G)を添加した。これら酸化防止剤処理を施した原料パウダー 1.9g をステンレス板で挟み、

ポールドウィン製真空プレス成形機を用いて、融点以上である  $190^\circ\text{C}$  にて 5 分間保持した後、30MPa の圧力で熔融プレス成形を行った。その後、室温まで徐冷し厚さ約 0.3mm の熔融プレスをフィルムを得た。

得られた熔融プレスをフィルムはダンベル型に切り出し試料片とした。なおダンベル型試料片の延伸部の直線部の長さは 3mm、幅が 3mm である。

### [3] *In-situ* WAXD/SAXS 同時計測

熔融延伸過程における相構造変化を SPring-8 BL40B2 ビームラインでシンクロトロン放射光を用いて調査した。ダンベル型試験片を、SPring-8 ビームラインに付設した自作の延伸炉体中で熔融プレスの融点以上である  $150^\circ\text{C}$  にて延伸速度 10mm/min の速度で熔融一軸延伸した。

シンクロトロン放射光の波長は  $1.00\text{\AA}$ 、WAXD では露光時間を 5sec、ステアリン酸鉛を用いて算出したカメラ長は 51.1mm であった。また SAXS では露光時間 2sec、コラーゲンを用いて算出したカメラ長は 4390mm であった。このとき、浜松ホトニクス製のフラットパネル X 線検出器 (C9728DK-10) およびイメージンテンシファイヤー (V7739) と CCD (C4742-98) を用いて、上記の熔融一軸延伸過程で広角 X 線回折 (WAXD) 像および小角 X 線散乱 (SAXS) 像を連続的に記録した。

得られた WAXD 像および SAXS 像について、Fig.1 に示したように、散乱ベクトル ( $q$ ) プロファイルおよび方位角 ( $\phi$ ) プロファイルを切り出した。なお、延伸方向(横方向)に対して垂直な方向が赤道線方向である。これら、各種切り出しによって得られた結果を解析し、熔融延伸過程の各段階における構造変化を詳細に議論した。

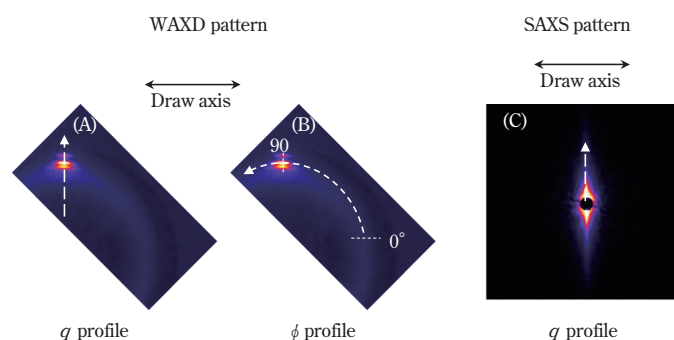


Fig. 1 Schematic representations of the profile extractions from the recorded *in-situ* WAXD/SAXS patterns. Drawing direction is horizontal. The  $q$  profiles are extracted along the equatorial direction from WAXD (A) and SAXS (C) patterns. In contrast,  $\phi$  profile is extracted along the azimuthal circular direction from WAXD patterns (B), where  $0^\circ$  is parallel but  $90^\circ$  is perpendicular to the drawing direction.

### 3. 結果と考察

#### [1] 熔融延伸過程における *in-situ* WAXD 計測

まず、メタロセン系およびチーグラ系 UHMW-PE フィルムの熔融延伸過程における *in-situ* WAXD 像変化を比較した (Fig.2)。両試料ともに、延伸前 (Strain 0) の WAXD 像ではリング状の非晶散乱が観察されている。このことから、150°C に昇温した段階で完全熔融状態となり、分子鎖は無配向であることが確認できる。このフィルムを延伸温度 150°C に保ったまま延伸を開始すると、ひずみ 100% 付近で赤道線方向 (延伸方向に対して垂直な方向) に六方晶 (100) 反射と斜方晶 (110) 反射が出現した。どちらのフィルムも、六方晶 (100) 反射と斜方晶 (100) 反射は反射出現時のアーク状から幅の狭いスポット状へと反射形状が変化した。これら延伸に伴う結晶反射の形状変化より、熔融延伸によって分子鎖が延伸方向に沿って配列して

いくことが分かる。また、これら結晶反射の反射強度が延伸ひずみとともに増加していることから、熔融延伸によって配向結晶化が徐々に進行していくことが確認された。延伸後半では、六方晶反射よりも斜方晶反射の方が優勢であった。

#### [2] *In-situ* WAXD 像から見積もった相構造変化

このような熔融延伸挙動の違いをより詳細に議論するために、*in-situ* 計測により得られた WAXD 像から赤道線方向にライン・プロファイルを切り出した。このとき、横軸を散乱ベクトル  $q (= 4\pi \sin \theta / \lambda)$  に変換した。これらに対応する延伸時間に対して重ね書きしたものを Fig.3 に示した。ここでは WAXD の反射強度は色のグラデーションで示されており、青から赤へ強度が高くなることを表している。メタロセン系およびチーグラ系ともに、延伸初期では非晶散乱ハローのみが  $q = 13 \text{ nm}^{-1}$  付近に観察され、完全非晶状

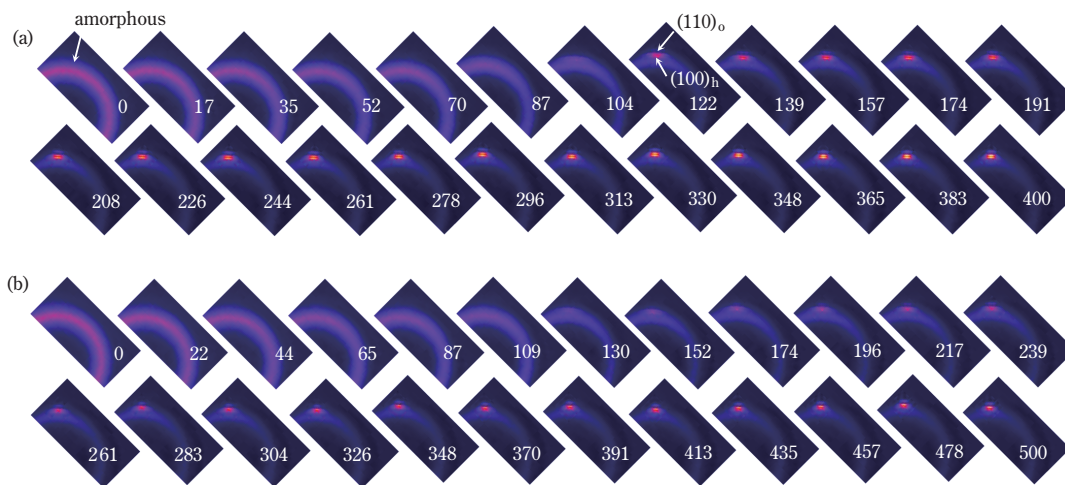


Fig. 2 Comparison of a series of *in-situ* WAXD patterns recorded during melt-drawing for metallocene (a) and Ziegler-catalyzed UHMW-PE films (b)

The drawing direction for the WAXD patterns is horizontal. Subscripts "o" and "h" indicate the orthorhombic and hexagonal phases, respectively. The drawing strain in percentage is indicated for each patterns. Melt drawing was performed at 150°C.

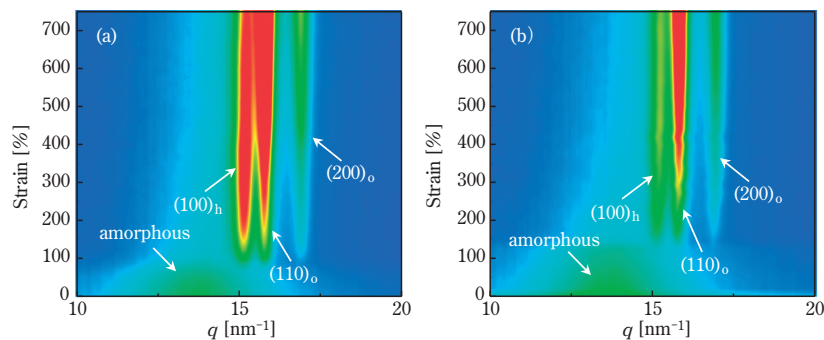


Fig. 3 Comparison of  $q$  profiles extracted along the equator of a series of *in-situ* WAXD patterns depicted in Fig. 2 for metallocene (a) and Ziegler-catalyzed UHMW-PE films (b)



態であることがわかる。その後、非晶散乱の反射強度が急激に減少し、同時に、六方晶 (100) 反射および斜方晶 (110) 反射が出現している。これら結晶反射の強度は、メタロセン系の方が高く、特に、六方晶 (100) 反射強度に大きな違いがある。

そこで、これら各結晶反射の推移の違いを定量的に比較するために、切り出した  $q$  プロファイルに対してピークフィッティングを行い、結晶反射の積分強度の変化をメタロセン系とチーグラ系で比較した。このピーク分離では、フィット関数として Lorentzian 関数と Gaussian 関数を組み合わせた Voigt 関数を用いた。これを用いて非晶散乱、六方晶 (100) 反射ピーク、斜方晶 (110) 反射ピークおよび斜方晶 (200) 反射ピークに分離した (Fig.4)。このとき各ピークの積分強度の値の変化を相対的に比較するために、延伸前の 150°C で保持していた際の非晶散乱ハローの積分

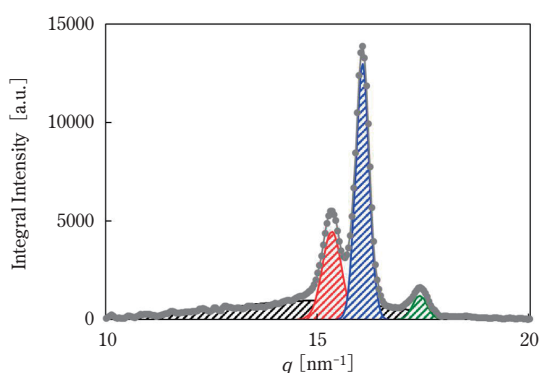


Fig. 4 A typical result of peak fitting for WAXD equatorial line profile deconvoluted for amorphous scattering (black shaded), hexagonal (100) (red-shaded), orthorhombic (110) (blue-shaded), and orthorhombic (200) reflection peaks (dark green-shaded). The grey dots indicate observed data plots. Gray line indicates the resultant fitted curves summing these amorphous scattering and crystalline reflections.

強度を 1 として規格化した。Fig.5 には、メタロセン系 (a) およびチーグラ系 (b) について、熔融延伸過程における各結晶反射 (100)<sub>h</sub>、(110)<sub>o</sub>、(200)<sub>o</sub> の積分強度の変化を示した。メタロセン系では、延伸ひずみ 100% 付近から結晶反射が出現しているが、六方晶 (100) 反射強度が優勢であり、延伸初期で急激に上昇している。この六方晶 (100) 反射強度は延伸後半においても高止まりしていた。これに対して、斜方晶 (110) 反射および (200) 反射はひずみに関わらず単調増加している。一方、チーグラ系では、結晶反射の出現ひずみがメタロセン系より遅く、かつ、斜方晶 (110) 反射が優先的に出現しており、六方晶 (100) 反射強度もメタロセン系よりかなり低い。しかしながら、六方晶 (100) 反射強度が高ひずみでほぼ一定値を示す現象は共通していた。また、斜方晶 (110) 反射および (200) 反射が単調増加している点も同じである。これらのことは、両試料ともに、熔融延伸過程で六方晶から斜方晶への相転移が起きていることを示唆している [13]。

この六方晶は、分子量数万のポリエチレン融液を、高温高压 (220°C、5,000 気圧) の条件下で結晶化させる際に発現する結晶系であり、ECC を与えることが知られている [16]。したがって、本研究の熔融延伸過程では、ECC 結晶化が起きていることが予想される。これについては、*in-situ* SAXS 計測結果 (後述の Fig.8) と合わせ、後で議論する。

### [3] 熔融延伸過程における結晶配向挙動

ここで、熔融延伸に伴い、六方晶 (100) 反射と斜方晶 (100) 反射は反射出現時のアーク状から幅の狭いスポット状へと反射形状が変化していた。このような分子配向の変化についても、定量的な解析を試みた。具体的には、Fig. 2 の *in-situ* WAXD 像の方位角

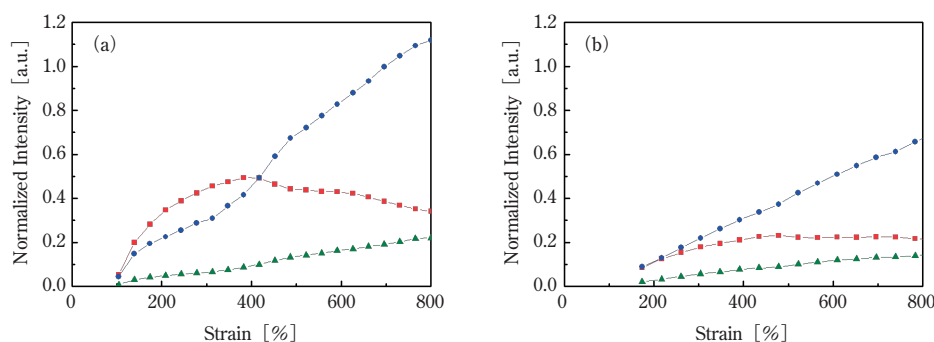


Fig. 5 Comparison of normalized intensities of hexagonal (100) (red squares), orthorhombic (110) (blue dots), and orthorhombic (200) reflection peaks (dark green triangles) estimated from the equatorial  $q$  profiles depicted in Fig. 3 for metallocene- (a) and Ziegler-catalyzed UHMW-PE films (b)

方向に  $\phi$  プロファイルを Fig. 1(B) のように切り出した。なお、六方晶 (100) 反射は  $q = 14.0 \sim 14.5 \text{ nm}^{-1}$ 、斜方晶 (110) 反射は  $q = 15.0 \sim 15.5 \text{ nm}^{-1}$  の範囲において、それぞれ方位角方向に切り出して得た  $\phi$  プロファイルに対して、 $q$  プロファイル同様に Voigt 関数を用いてピークフィッティングを行い、得られた半値幅 (FWHM) より次式を用いて分子配向度を算出した [17]。

$$\text{Degree of chain orientation} = (180 - \text{FWHM}) / 180 \quad (1)$$

この値が 1 のときはすべてのポリエチレン結晶の c 軸が延伸方向に向いており、分子鎖が延伸方向に完全配向していることを表している。この式を用いて配向度を算出し、延伸時間に対してプロットした (Fig.6)。メタロセン系の六方晶 (100) 反射の配向度は、延伸初期で急激に増加し、斜方晶 (110) 反射の配向度よりも顕著に高い値を示した。延伸後期では、六方晶 (100) 反射の配向度が一定値を示すのに対して、斜方晶 (110) 反射の配向度は上昇し続けていた。これらの挙動は、Fig. 5 の反射強度変化の結果とよく一致しており、熔融延伸過程で配向度の低い六方晶から配向度の高い斜方晶への相転移が起きていると予想される。一方、チーグラ系では延伸初期の六方晶 (100)

反射および斜方晶 (110) 反射の配向度が同程度の値を示しており、六方晶から斜方晶への転移がメタロセン系よりもスムーズであることが示唆された。

#### [4] 熔融延伸過程における微結晶サイズ変化

一方、 $q$  プロファイルの反射ピークの半値幅からは、結晶サイズ (横幅に対応) を求めることができる。 $q$  プロファイルのピークフィッティング結果 (Fig. 4) から、六方晶 (100)、斜方晶 (110) 反射および斜方晶 (200) 反射の各ピークについて半値幅 (FWHM) を求め、下記の Sherrer の式を用いて結晶サイズを算出した [18]。

$$D_{\text{hkl}} = K \lambda / \beta \cos \theta \quad (2)$$

ここで、 $\beta$  は反射ピークの半値幅 (FWHM)、 $\theta$  は回折角、Sherrer 定数  $K = 0.94$  である。メタロセン系およびチーグラ系について、各結晶のサイズをひずみに対してプロットしたものを Fig.7 に示した。どちらのフィルムでも、六方晶 (100) 反射の結晶サイズは斜方晶 (110) および (200) よりも顕著に小さい。前述したように、熔融延伸過程で六方晶から斜方晶への転移が起きていることを考えると、結晶幅の小さい六方晶結晶が集合・束化することで幅の広い斜方晶結晶

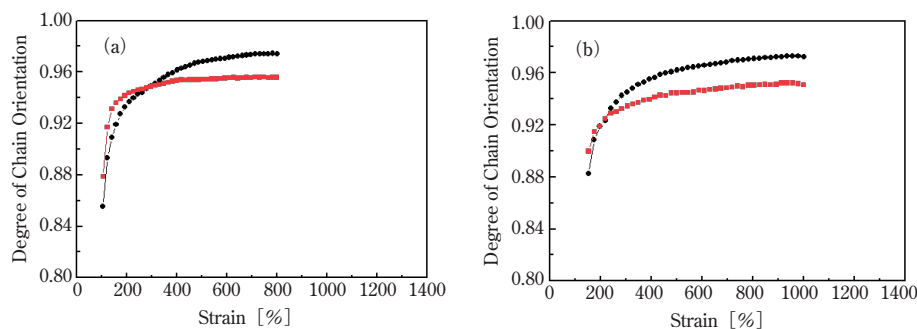


Fig. 6 Comparison of degree of chain orientation of hexagonal (100) (red squares) and (110) reflection peaks (black circles) estimated from the  $\phi$  profiles extracted along azimuthal circular direction from a series of *in-situ* WAXD patterns for metallocene- (a) and Ziegler-catalyzed UHMW-PE films (b) in Fig.2

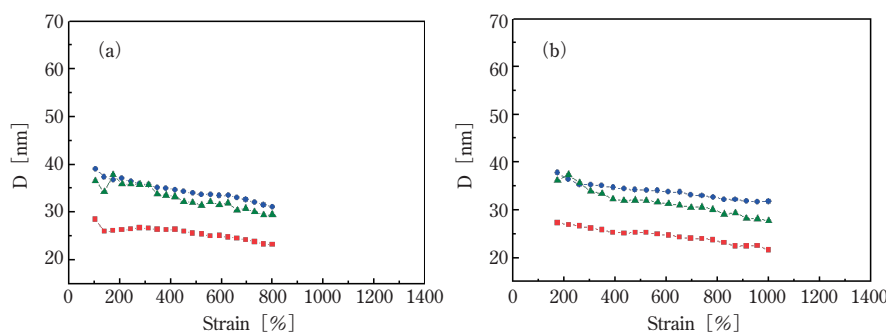


Fig. 7 Comparison of crystallites size of hexagonal (100) (red squares), orthorhombic (110) (blue dots) and orthorhombic (200) reflection peaks (dark green triangles) estimated from the equatorial  $q$  profiles depicted in Fig.3 for metallocene- (a) and Ziegler-catalyzed UHMW-PE films (b)

が形成されると推察される。なお、これらの熔融延伸過程で形成される結晶はECCであるため、分子鎖間での滑りが起こりやすい。これが、結晶系にかかわらず、延伸ひずみとともに結晶サイズが減少している理由であると考えられる。

#### [5] 熔融延伸過程における *in-situ* SAXS 像変化

WAXD 計測が、数 Å レベルでの分子鎖間距離に対応した反射ピークを議論しているのに対して、SAXS 計測では FCC のスタック周期等の数十 nm レベルの相構造を解析することができる。そこで、熔融延伸過程での形成が示唆された ECC を検知すべく、熔融延伸過程における *in-situ* SAXS 計測を試みた。Fig.8 は、熔融延伸過程の各段階で得られた *in-situ* SAXS 像を並べたものである（延伸方向が水平方向）。両試料ともに、延伸前 (Strain 0) の WAXD 像では無配向の非晶散乱が観察されている。これは、Fig.2 の *in-situ* WAXD 像と同様である。延伸を開始すると、WAXD 計測では赤道線上に結晶反射が出現したが (Fig.3)、SAXS 計測では強いストリークが出現する。このストリークは延伸ひずみの増大とともに成長している。同様のストリークが、過去の UHMW-PE 熔融延伸過程でも観察されており [19]、延伸方向に配向した ECC に帰属することができる。

分子量分布による ECC 形成の違いを詳細に議論するために、*in-situ* SAXS 像から赤道線方向に  $q$  プロファイルを切り出した。ここで、 $q = 0.025 \text{ nm}^{-1}$  以下の領域は、ビームストッパーで隠れた部分である。SAXS 測定においては、外側に行くほど 1 ピクセルに対応する  $q$  範囲が狭くなるため、散乱強度が必然的に低下する。そこで散乱強度 ( $I$ ) に散乱ベクトルの 2 乗 ( $q^2$ ) をかける Lorentz 補正 ( $= Iq^2$ ) を行った [20]。これら  $q$  プロファイルに対応する延伸ひずみに対して重ね書きし、Fig.9 に示した。色のグラデーションの意味は、Fig.3 と同様である。これを見ると、どちらの試料でも、結晶反射の出現開始点から散乱が上昇している。また、 $q$  プロファイル上にはピークが 2 つ観察され、1 つ目は  $q = 0.025 \text{ nm}^{-1}$  付近、2 つ目は  $q = 0.2 \text{ nm}^{-1}$  付近に相当する。このうち、前者はビームストッパー由来であり、正確にはピークでなく、より内側 (低  $q$  側) の散乱強度を反映する位置であるという意味で、「ポジション A」とした。後者はピーク B であり、ポジション A に対応する構造よりも小さい長周期 (約 30nm) である。この長周期の値は、ECC の幅に相当する。我々の以前の UHMW-PE 熔融延伸過程における *in-situ* SAXS 計測でも、同様に周期の異なる ECC が形成されることがわかっている [19]。

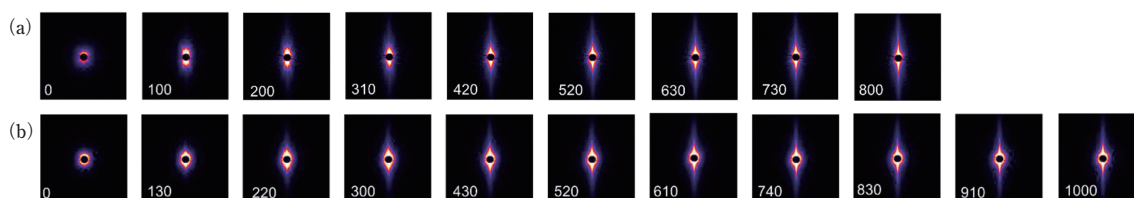


Fig. 8 Comparison of a series of *in-situ* SAXS patterns recorded during melt-drawing for metallocene (a) and Ziegler-catalyzed UHMW-PE films (b). The drawing direction for the SAXS patterns is horizontal. The drawing strain in percent is indicated for each patterns. Melt drawing was performed at 150°C.

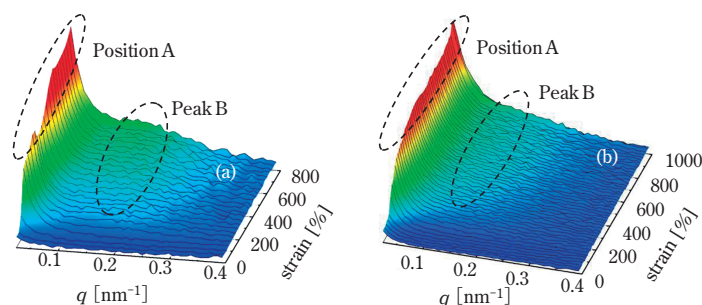


Fig. 9 3D plot of Lorentz-corrected  $q$  profiles extracted along the meridian of the series of the *in-situ* SAXS patterns recorded during melt-drawing at 150°C and 10mm/min. for metallocene- (a) and Ziegler-catalyzed UHMW-PE films (b)

## [6] *In-situ* WAXD と SAXS の相関

そこで、これらのピークの変化を定量的に比較するために、Lorentz 補正を行った  $q$  プロファイルをこれら 2 つの散乱ピークにフィッティングした。ここで、低  $q$  値のポジション A については、最大強度を与えるビームストッパー位置における  $Iq^2$  の値、高  $q$  値のピーク B についてはピークトップにおける  $Iq^2$  の値を延伸時間に対してプロットした (Fig.10)。どちらのフィルムでも、ポジション A の値は延伸開始とともに急激に増加し、延伸後半で一定値を示している。これに対して、ピーク B の強度は延伸ひずみに関わらず単調に増加している。また、メタロセン系とチーグラ系を比較すると、前者の方がポジション A が延伸初期に急上昇しており、ピーク B の強度増加率も高い。これらは、*in-situ* WAXD 計測における六方晶および斜方晶の反射強度変化 (Fig.5) とよく一致している。ここで、ピーク B の位置から計算した斜方晶 ECC の幅 (約 30nm) は、Fig. 7 の結晶サイズの値とよく一致している。一方、六方晶 ECC はまばらに存在しているため、明確な長周期ピークを与えず、ビームストッパー周りの散乱のみを与えていると考えられる。

Fig. 7 に示したように、斜方晶の結晶幅の方が六方晶の幅よりも大きいことを考えると、六方晶が斜方晶に転移する際に凝集・束化して、太い ECC が形成されると解釈される。Fig.6 において、斜方晶の方が分子配向度が高いことも、この構造形成メカニズムで説明できる。以上のことから、斜方晶 ECC の幅は広く、SAXS ではピーク B として認識されることが考えられる。

## [7] 溶融延伸過程における構造形成モデル

これら溶融延伸過程における *in-situ* WAXD および SAXS 測定から得られた測定結果をもとに、溶融延伸過程におけるモデル図を Fig.11 に示した。メタロセン系、チーグラ系ともに、延伸前は等方的な溶融非晶状態にある。これを延伸すると、まず六方晶 ECC が形成されるが、その量は、メタロセン系の方が顕著に多い。これらの六方晶 ECC はまばらにしか存在しないため、その間隔は広く、SAXS では明瞭な長周期ピークを与えない。続いて、この六方晶 ECC の一部は凝集・束化して幅広い ECC を形成する。この束化した部分にはより高い延伸応力がかかるため、分子配向度が高くなり、斜方晶へ相転移する。すなわち、六

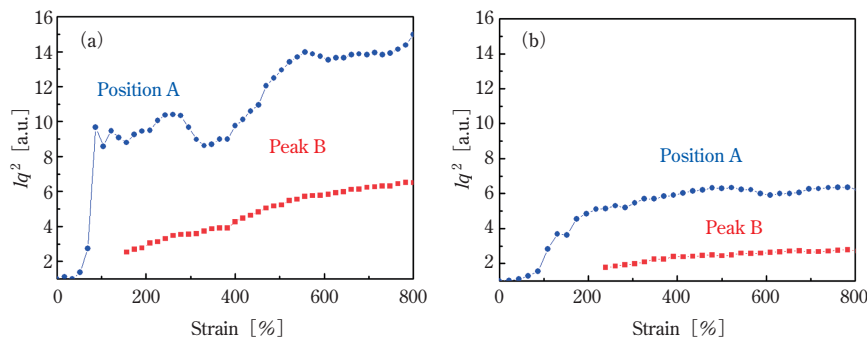


Fig.10 Changes in intensities at position A and peak B estimated from the  $q$  profiles depicted in Fig. 9 for metallocene- (a) and Ziegler-catalyzed UHMW-PE films (b)

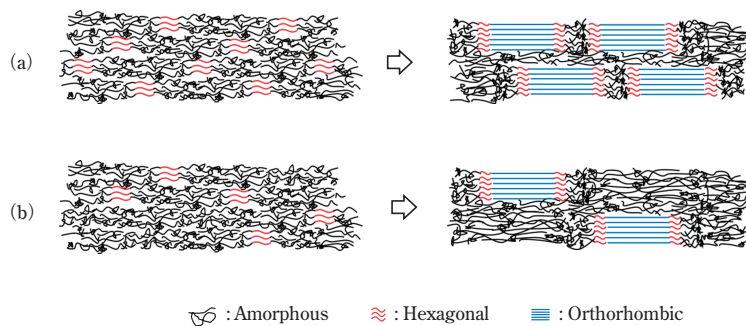


Fig.11 Schematic representation of structural formation during melt-drawing for metallocene- (a) and Ziegler-catalyzed UHMW-PE films (b)



方晶結晶は伸びきり鎖結晶形成のための前駆体の役割をしており、その量がメタロセン系の方が多いため、最終的に形成される ECC 量も多くなると考えられる。

#### 4. 結 論

重量平均分子量が同一で、分子量分布が異なるチーグラー系 ( $M_w/M_n = 6$ ) とメタロセン系 ( $M_w/M_n = 3$ ) の UHMW-PE フィルムを熔融延伸したところ、メタロセン系では六方晶 (100) 反射が出現後、延伸初期では強度が急激に上昇し、延伸後期では一定値を示した。一方、斜方晶 (110) 反射および (200) 反射の強度は、ひずみに関わらず単調に増加し続けていた。これに対して、チーグラー系では六方晶 (100) 反射の出現量自体が少なく、延伸後期に達する一定値も低かった。これに対応して、斜方晶 (110) 反射および (200) 反射の強度増加も緩やかであった。また、メタロセン系では、延伸初期では六方晶 (100) 反射の配向度が急上昇したが、延伸後期では一定値を示していた。これに対して、斜方晶 (110) 反射の配向度は上昇し続けていた。これらの挙動は、反射強度変化の結果とよく一致しており、熔融延伸過程で配向度の低い六方晶から配向度の高い斜方晶への相転移が起きていると予想される。一方、チーグラー系では延伸初期の六方晶 (100) 反射および斜方晶 (110) 反射の配向度が同程度の値を示しており、六方晶から斜方晶への転移がメタロセン系よりもスムーズであることを示唆していた。一方、 $q$  プロファイルから、これらの配向結晶のサイズを評価したところ、両試料ともに、六方晶結晶の幅は狭く、斜方晶結晶の幅は広がった。これは、幅の狭い六方晶結晶が集合・束化することで、斜方晶結晶へ転移することを意味している。そこで、伸びきり鎖結晶形成にもたらず影響を、*in-situ* SAXS 測定を用いて追跡したところ、メタロセン系 UHMW-PE の方が高い力学物性を示す伸びきり鎖結晶をより多く含むことが確かめられた。

#### 謝 辞

本研究における SPring-8 測定は BL40B2 にて行われました (課題番号 2015B1069)。

#### References

(1) L. Xu, G. Zhong, J. Lei, J. Xu, B. S. Hisao, ACS Appl. Mater. Interfaces, 4, 1521 (2012)

- (2) P. Arora, Z. J. Zhang, Chem. Rev., 104, 4419 (2004)
- (3) A. J. Pennings, A. Zwinjnenburg, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 17,1011 (1979)
- (4) P. Smith, P. J. Lemstra, J. Mater. Sci., 15, 505 (1980)
- (5) P. Smith, P. J. Lemstra, Polymer, 21, 1341 (1980)
- (6) P. Smith, P. J. Lemstra, P. J. L. Pijpers, A. M. Kiel, Colloid Polym. Sci., 259, 1070 (1981)
- (7) H. Uehara, M. Nakae, T. Kanamoto, Macromolecules, 32, 2761 (1999)
- (8) M. Nakae, H. Uehara, T. Kanamoto, T. Ohama, R. S. Porter, J. Polym. Sci. B. Polym. Phys. Ed., 37, 1921 (1999)
- (9) M. Nakae, H. Uehara, T. Kanamoto, Macromolecules, 33, 2632 (2000)
- (10) 科学技術振興機構、科学技術振興機構報、第 936 号、2013 年 3 月 4 日
- (11) H. Uehara, T. Tamura, K. Hashidume, H. Tanaka, T. Yamanobe, J. Mater. Chem. A, 2, 5252 (2014)
- (12) H. Uehara, T. Tamura, M. Kakiage, T. Yamanobe, Adv. Funct. Mater., 22, 2048 (2012)
- (13) H. Uehara, M. Kakiage, T. Yamanobe, T. Komoto, M. Murakami, Macromol. Rapid Commun., 27, 966 (2006)
- (14) Z. Bashir, A. Keller, Colloid Polym. Sci., 267, 116 (1989)
- (15) S. Kato, H. Tanaka, T. Yamanobe, H. Uehara, J. Phys. Chem. B, 119, 5062 (2015)
- (16) M. Hikosaka, K. Tsukijima, S. Rastogi, A. Keller, Polymer, 33, 2502 (1992)
- (17) Y. Ono, M. Kakiage, T. Yamanobe, Y. Yukawa, Y. Higuchi, K. Arai, H. Kamiya, H. Uehara, Polymer, 52, 1172 (2011)
- (18) P. Sherrer, Göttinger Nachrichten Gesell, 2, 98 (1918)
- (19) M. Kakiage, M. Sekiya, T. Yamanobe, T. Komoto, S. Sasaki, S. Murakami, H. Uehara, Polymer, 48, 7385 (2007)
- (20) J. M. Schults, B. S. Hsiao, J. M. Samon, Polymer, 41, 8887 (2000)

