

フジシール財団 研究助成事業  
成果報告書

公益財団法人フジシール財団  
理事長 岡 崎 裕 夫 殿

報告日 2022年 5月 30日

研究課題	複合熔融プロセスによる超高分子量ポリエチレン薄膜の高強度化	助成金額
		300 万円
ふりがな	かきあげ まさき	研究助成申請年度
研究者氏名	攪上 将規	2019年度 ・ 2020年度
所属機関	群馬大学大学院理工学府	研究期間
		2019年10月～2022年3月
役職	助教	
連絡先	〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1 TEL 0277 ( 30 ) 1331 E-mail kakiage@gunma-u.ac.jp	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要（こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。）

分子量 100 万以上の超高分子量ポリエチレン（UHMW-PE）は分子鎖絡み合いを多く生成するため熔融粘度が高く、成形加工が困難である。UHMW-PE シートの作製は、あらかじめ焼結したブロックからフィルム状に削り出すスライブ法によって行われており、その膜厚は 100 μm 程度が限界である。

UHMW-PE（超高分子量ポリマー）の成形法の 1 つに、分子鎖絡み合いを応力の伝達点として利用することで熔融状態から配向結晶化させる「熔融延伸法」がある。この成形法の利点は、高強度繊維や電池セパレーターの製造に用いられるゲル延伸法や熱誘起相分離法と異なり、有機溶媒を一切用いない点にある。研究代表者らはこれまでに、UHMW-PE 融体からの熔融一軸延伸による高強度フィルム・繊維の作製に成功している。

ここで、この熔融延伸法を縦横二軸方向に拡張すると、通常の一軸方向のみの延伸に比べ、フィルムを薄膜化することができる。この熔融二軸延伸法により、研究代表者らはこれまで困難であった UHMW-PE 薄膜の作製に成功した。この手法は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）など他の超高分子量ポリマーにも応用可能である。

これを踏まえ本研究では、この熔融二軸延伸プロセスを複合化することで、UHMW-PE 薄膜の更なる薄膜化および高強度化を検討した。

1. 熔融延伸における原料パウダー種の影響

分子鎖絡み合いを利用する熔融延伸では、UHMW-PE 原料パウダーを熔融成形した原反フィルムの絡み合い特性が延伸性を決める因子となる。熔融二軸延伸による薄膜作製における基礎的な検討として、各種 UHMW-PE 重合パウダーから熔融プレスフィルムを作製し、これらを熔融一軸延伸した際の配向結晶化挙動を *in-situ*（その場）広角 X 線回折（WAXD）測定により評価した。

UHMW-PE フィルムの熔融一軸延伸挙動は、分子量が同程度であっても、原料パウダー種によって異なっていた。

このことから、原料パウダー種によって絡み合い特性は異なっており、熔融プレス成形により作製される原反フィルムの熔融延伸挙動にも影響を及ぼすことがわかった。

## 2. 熔融二軸延伸膜からの延伸における構造形成挙動の解明

UHMW-PE の熔融延伸では延伸過程で分子鎖絡み合いの解きほぐしが進行する。作製した熔融二軸延伸膜では等方的に伸びきり鎖結晶 (ECC) の形成が認められることから、熔融延伸により分子鎖絡み合いが解きほぐされた状態にあるといえる。そこで、この熔融二軸延伸膜からの一軸延伸における構造形成挙動を評価した。

UHMW-PE 原反フィルムを融点以上の温度で二軸延伸することで熔融二軸延伸膜を作製した。作製した熔融二軸延伸膜に対して示差走査熱量 (DSC) 測定を行ったところ、低温側に折りたたみ鎖結晶 (FCC)、高温側に ECC に由来する融解ピークを示した。この熔融二軸延伸膜に対して、延伸温度 140~150°Cにて一軸延伸を行った。各延伸温度で作製した延伸試料に対して DSC 測定を行ったところ、全ての延伸試料で主に3つの吸熱ピークが観察された。これらのピークは、低温側から FCC の融解と2つの ECC 融解ピークに対応している。最も高温側の吸熱ピークは六方晶を經由して形成した ECC の融解に帰属され、150°Cで作製した延伸試料でのみ増大していた。また、延伸温度の増加にともない FCC の融解ピークが増大していた。これらの延伸試料に対して引張試験を行ったところ、150°Cよりも140°C、145°Cで作製した延伸試料で高い破断強度を示していた。このことから、150°Cでの一軸延伸では熔融二軸延伸膜の ECC の一部が六方晶状態となり、延伸過程で配向結晶化することで ECC がより発達するが、その一方で ECC の一部が融解するため140°Cおよび145°Cよりも ECC の量が少なくなり、破断強度が低下したと考えられる。

## 3. 熔融二軸延伸プロセスの複合化による高強度 UHMW-PE 薄膜の作製

熔融二軸延伸膜からの延伸における構造形成挙動を踏まえ、熔融二軸延伸プロセスの複合化による薄膜化を試みた。まず、所定の延伸倍率まで1段目の熔融二軸延伸を行った後に、さらに2段目の熔融二軸延伸を行った (2段熔融延伸)。さらに、これら1段目と2段目の熔融二軸延伸の間に熔融収縮操作を挟んだ延伸 (熔融延伸/熔融収縮/熔融延伸) も試みた。これらのプロセスにより、基板なしでの自立超薄膜の創製を目指した。

1段熔融延伸での最大延伸比 ( $DR_{max}$ ) は16×16であったが、2段熔融延伸では  $DR_{max}$  が28×28に達した。さらに、これに熔融収縮処理を加えた熔融延伸/熔融収縮/熔融延伸では、 $DR_{max}$  は35×35まで向上した。2段熔融延伸および熔融延伸/熔融収縮/熔融延伸ともに厚さ1μm未満のサブミクロン薄膜を作製することができ、後者の方が  $DR_{max}$  の上昇にともない、より薄膜化していた。

これら熔融二軸延伸および熔融収縮処理が高次構造形成に与える影響を調査するため、得られた UHMW-PE 薄膜表面の走査電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。原反フィルムでは球晶由来の FCC が観察されていたが、熔融二軸延伸すると、ECC に帰属されるフィブリル構造とそこから成長した FCC 構造が観察された。これに2段目の熔融二軸延伸をすると、より細く曲がった ECC 構造が発現していた。一方、1段目熔融延伸後に熔融収縮処理を施した膜では、主に FCC で構成された均一構造が観察されていた。これに2段目の熔融二軸延伸をすると、熔融収縮処理を含まない2段熔融延伸膜と比べ、細く曲がった ECC 構造がより顕著に発現していることがわかった。この構造は DSC 測定により特徴付けられ、特徴的な吸熱ピークが出現していた。このような構造を有する UHMW-PE 薄膜は、引張破断強度に加え引き裂き強度にも優れていた。これら2種類の ECC の共存によって、1μm未満の厚みにまで薄膜化しても高強度な膜が得られたと考えられる。

このように、本研究では熔融二軸延伸プロセスを複合化することで、無溶媒プロセスにて膜厚が1μm未満で可視光透過性が高く、引張破断強度および引き裂き強度が高い UHMW-PE サブミクロン薄膜を作製することに成功した。

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性（こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。）

有機溶媒を使用しない溶融成形法は、高分子成形において最も単純なプロセスであるものの、省エネルギー・低環境負荷を実現する環境低負荷型成形法（グリーンプロセッシング）であり、持続可能な開発目標（SDGs）の達成に貢献する成形法としてその重要性が増してきている。

本研究の手法により無溶媒プロセスで高強度自立薄膜を作製することができれば、製造プロセスにおけるコストや環境負荷を低減することができる。さらに、超高分子量ポリマーがエンジニアリングプラスチックとしてもつ高物性を生かし、包装材料などフィルムを使用する用途における高性能・高機能化、省資源化、および軽量化に貢献できると考える。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績（現時点で未発表・未掲載・未出願のため、上記「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の当財団ホームページ上の公開の延期を希望される場合、その旨 記載してください。）

[原著論文]

1. 「超高分子量ポリエチレンの溶融延伸における原料パウダー種の影響」、渡邊希、高澤彩香、山延健、上原宏樹、攪上将規、*成形加工*、第34巻第3号、103-110（2022）。

[学会発表]

1. 「超高分子量ポリエチレン二軸延伸フィルムの一軸延伸挙動」、和久井瑛登、攪上将規、上原宏樹、山延健、増永啓康、青山光輝、2020年繊維学会秋季研究発表会、2020年11月5日（発表学生（和久井）が若手優秀発表賞を受賞）
  2. 「超高分子量ポリエチレンフィルムの分子鎖絡み合い特性に及ぼす原料パウダーの影響」、渡邊希、攪上将規、山延健、上原宏樹、プラスチック成形加工学会第28回秋季大会、2020年12月1,2日
  3. 「溶融二軸延伸による超高分子量ポリエチレン薄膜の作製と物性評価」、原澤椋己、和久井瑛登、島袋航、攪上将規、上原宏樹、山延健、2021年繊維学会年次大会、2021年6月9日
  4. 「溶融二軸延伸による超高分子量ポリエチレン薄膜の作製と構造・物性解析」、原澤椋己、和久井瑛登、島袋航、攪上将規、上原宏樹、山延健、プラスチック成形加工学会第32回年次大会、2021年6月16,17日
  5. 「超高分子量ポリエチレンフィルムの溶融二軸延伸性と構造・物性評価」、原澤椋己、島袋航、樋口敦也、和久井瑛登、攪上将規、上原宏樹、山延健、令和3年度日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会、2021年12月4日
- 他、学会発表3件

[産業財産権]

1. 「超高分子量ポリエチレン製サブミクロン薄膜およびその製造方法」、(出願人) 国立大学法人群馬大学、(発明者) 上原宏樹、攪上将規、原澤椋己、W02022/255385