

実験番号：2506067



高分子フィルムの小角 X 線散乱測定

岡田一幸
株式会社東レリサーチセンター

1. 測定実施日

2014年3月19日 14時30分 – 18時30分 (1シフト) , BL8S3

2014年3月24日 14時30分 – 18時30分 (1シフト) , BL8S3

2. 概要

製造工程における構造形成について調べるため、延伸ロールを用いて 90 °C と 100 °C で 3.0 ~ 3.5 倍延伸されたポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムについて、あいちシンクロトロン光センターのビームライン 8S3 にて小角 ~ 中角領域の X 線散乱を測定した。その結果、100 °C のフィルムでは延伸方向と直交する方向(以下、直交方向)に 2 点散乱を確認することができた。この 2 点散乱は延伸方向に伸びるマイクロフィブリル間の干渉によると思われる。また、その他にも結晶ラメラによる 4 点散乱と思われる像や中心付近には直交方向に伸びたストリーク状の散乱と X 字ストリークが検出された。さらに 90 °C のフィルムでは Smectic 構造に由来する 001' ピークを確認することができた。なお、PET の Smectic 構造に関しては、浅野らが冷延伸したフィルムの熱処理に伴う構造形成を調べ、Nematic 構造あるいは配向した非晶から Smectic 構造を経て三斜晶の結晶が生成することを示している¹⁾。

今後、これらの散乱パターンの詳細な解析を行うことにより延伸に伴う構造形成メカニズムを解明し、フィルムの性能向上に役立てたいと考えている。

3. 背景と研究目的

高分子のナノスケールの微細構造制御技術は、高分子の熱的、あるいは力学的な特性を飛躍的に向上させる技術として研究され、さまざまな分野に使用されている。具体的には延伸工程や熱処理条件を工夫することにより、結晶の大きさや量、非晶の構造、長周期構造などのナノ構造の制御が行われている。

我々は PET フィルムの延伸性や寸法安定性を向上させるため、製品の物性と構造の関係を解明したいと考えている。高分子フィルムの製造は、製膜、延伸、熱処理などの工程で行われるが、前工程でできた構造がその後の構造形成に影響を与えることが知られている。しかしながら、延伸工程の初期に現れる構造からの非常に微弱な散乱を検出する必要があり、放射光による強力な X 線の利用が必須である。

これまでにフィルムをクリップで挟んで延伸する方法で作られた試料の精密な小角 X 線散乱(SAXS) 像の測定やフィルムを加熱延伸しながら SAXS と広角 X 線散乱(WAXS)同時その場測定を行い、加熱延伸による構造形成過程の解析を行ってきた²⁾。このような延伸方法の場合、フィルムの歪み速度は数 %/min ~ 数百 %/min 程度である。

これに対して工業的なフィルム製造工程における延伸ロールを用いた延伸では歪み速度が数千 %/min ~ 数万 %/min 程度と格段に速い。また、延伸ロールを用いた場合とクリップを使用した場合では延伸倍率に対するフィルムの幅や厚さの変化挙動が異なっており、延伸ロールを用いた場合では幅方向の収縮が抑えられている。このため、工業的な製造工程では微細構造の形成過程は歪み速度が遅い場合と異なることが考えられる。

そこで、今回の実験では製造工程における構造形成について調べるため、延伸ロールを用いて延伸された PET フィルムについて、SAXS 測定を行った。試料は構造形成の初期段階のものであり、小角散乱強度が非常に弱いことが予想される。そこで、まずはそのような微弱な散乱を検出し、構造評価が可能であるかの確認を行った。

結晶性の高分子材料の製造過程において、微細構造を調べることはまず実施すべき分析評価項目であり、今回の実験を通じて有効な分析ツールを獲得することができるかと期待される。

4. 実験内容

(1) 試料

延伸ロールを用いてロール温度 90 °C (延伸倍率 3.0 倍、3.5 倍)と 100 °C (延伸倍率 3.5 倍)の一軸延伸さ PET フィルムを用いた。延伸時の歪み速度は数万 %/min 程度である。フィルムの厚さは 0.1 mm 程度であることから鮮明な小角散乱像を得るため X 線の光路が 1 mm 程度になるようにフィルムを重ねて測定を行った。

(2) 小角 X 線散乱測定

SAXS 測定は図 1 に示すあいちシンクロトロン光センターのビームライン 8S3 で実施した。入射 X 線の波長は 0.15 nm で、小角から中角領域の散乱を測

定するためカメラ長は 2 m と 47 cm を用いた。X 線検出器はリガク社製イメージングプレート(R-AXIS IV++)を用い、露光時間 300 sec.で測定した。X 線はフィルム面の法線方向から入射して測定を行った。

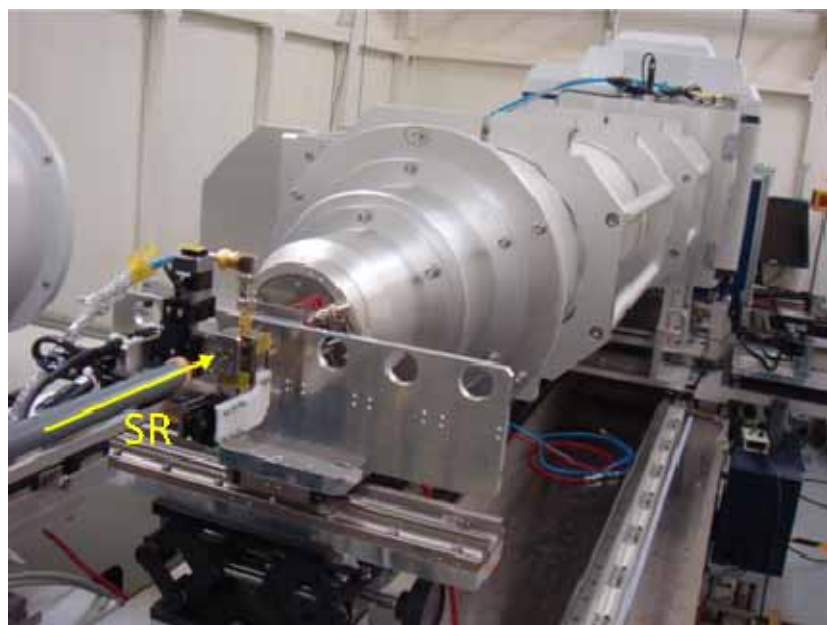


図 1 小角 X 線散乱装置(あいちシンクロトロン光センター8S3、カメラ長 2 m)

5. 結果および考察

図 2 に延伸ロールで延伸した PET フィルム(100 °C、延伸倍率 3.5 倍)の SAXS 像を示す。図 2 ではイオンチャンバーで測定した試料前後の光子数から X 線透過率を求め、空気による散乱を差し引いてある。

SAXS 像には延伸方向と直交方向の 2 点散乱が観察されており、延伸方向に伸びるマイクロフィブリル間の横の干渉によるピークが観察されていると推察される。また、その他にもかすかではあるが、4 点散乱と思われるパターンや中心付近には直交方向に伸びたストリークと X 字ストリークの散乱を確認することができた。これらの散乱のうち、4 点散乱は積層したラメラに由来すると推定されるが、中心付近に観察された散乱(ストリーク、X 字ストリーク)の起源については今後さまざまな条件で作製された試料を測定することで明らかにしていきたい。

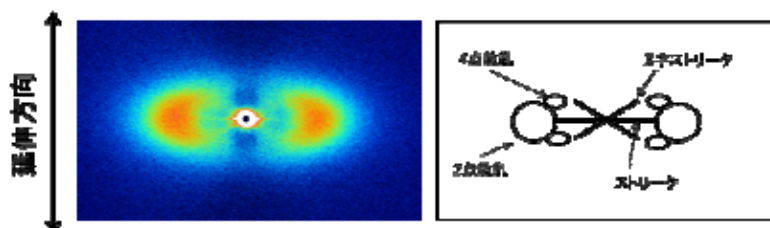


図 2 延伸ロールを用いて延伸した PET フィルム(100 °C、3.5 倍)の SAXS 像

また、図 3 に 90 °C、延伸倍率 3.5 倍の PET フィルムの小角から中角領域の散乱像を示す。延伸方向に Smectic 構造に由来する 001' が観察された。図 4 に 90 °C における延伸倍率 3.0 倍と 3.5 倍の 001' のピークプロファイルを示す。図 4 から延伸倍率が高くなると 001' の強度が強くなることがわかった。さらにピークは低角度側に広がるような非対称な形状をしていることがわかった。これは Smectic 構造の周期の分布を反映している可能性がある。

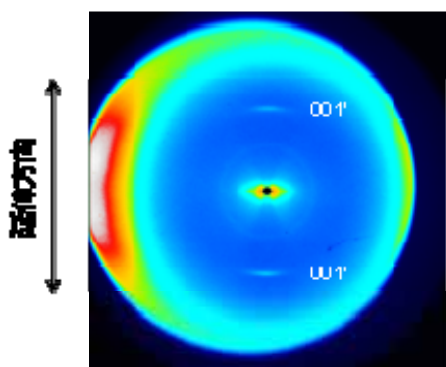


図 3 延伸ロールを用いて延伸した PET フィルム(90 °C、3.5 倍)の小角～中角領域の散乱像

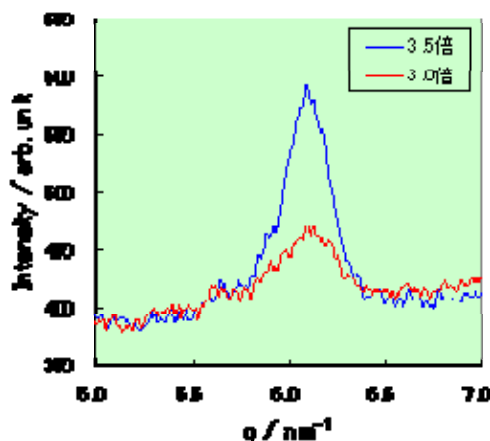


図 4 延伸ロールを用いて延伸した PET フィルム(90 °C、3.0 倍、3.5 倍)の 001' のピークプロファイル

6.今後の課題

今回測定により、製造工程における延伸ロールを用いて延伸された PET フィルムについて、構造形成の初期段階における小角 X 線散乱を検出することができた。しかしながら、その小角 X 線散乱には、積層したラメラ構造に由来する 4 四点散乱の他に、直交方向の 2 二点散乱やストリーク、さらに X 字ストリークなど複数の構造由来の散乱が共存していることがわかった。今後、さまざまな条件で作製された試料を測定することで、小角散乱の起源となる構造を明らかにしていく必要がある。その上でそれらの構造の形成過程を調べることにより、延伸に伴う構造形成メカニズムを解明し、PET フィルム製品の性能向上に繋がってほしい。

また、今回の実験では 3.0～3.5 倍程度延伸した PET フィルムについて小角散乱測定を行ったが、PET の構造形成は延伸倍率 2.0 倍程度から始まることがわかっており、さらに低倍率の構造形成初期の散乱を捉える必要がある。そのため、試料周辺を真空にすることができるチャンバーを導入して空気の散乱によるバックグラウンドを低減させることや、強度の弱い X 字ストリークなどを長

時間の露光時間でより鮮明に測定するためビームストッパー周辺を中心散乱も止める中心散乱ストッパーを導入するなど測定方法の改善を行っていきたい。

さらに今後フィルム以外の試料についても測定を行い、それぞれの試料に対する測定限界を見極め、さまざまな産業分野からの分析ニーズに応えるためあいちシンクロトロン光センターの活用を行っていきたいと考えている。

7.参考文献

- 1) T. Asano, F. J. Balta-Calleja, A. Flores, M. Tanigaki, M. F. Mina, C. Sawatari, H. Itagaki, H. Takahashi, and I. Hatta, *Polymer*, **40**, 6475(1999).
- 2) K. Okada, T. Higashioji, T. Nakagawa, H. Uchida, K. Takahashi, R. Inoue, K. Nishida and T. Kanaya, *Polym. J.*, **45**, 50(2013).